Ueber die Bromerhitzungszahl und über ungesättigte Fettsäuren.

Von

Eugen Rheinberger.

Ueber die Bromerhitzungszahl
und
über ungesättigte Fettsäuren

□□□□

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät II. Sektion
der
Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 23. Juli 1910 von

EUGEN RHEINBERGER
:: aus Bergzabern ::

ACAD. LUDWIGS-MAX. BIBL.

1911.
Thiemesche Druckereien G. m. b. H. Kaiserslautern

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0018

Einleitung

Von allen Fetten, die als Heil- und Nährmittel in der Medizin Verwendung finden, muß an erster Stelle der Lebertran genannt werden. Trotz seiner jetzigen großen Bedeutung ist er aber noch nicht allzu lange Zeit von den Aerzten in den Arzneischatz aufgenommen, denn bis zum Ende des 18. Jahrhunderts war er eigentlich nur als Volksmittel bekannt. Erst als ihn 1782 Percival in England einführte, gewann er in der Medizin immer mehr Ansehen. 1822 wurde er in Deutschland durch Schenk und in den 40. Jahren des 19. Jahrhunderts in Frankreich Gemeingut der Aerzte.

Der therapeutische Wert des Lebertrans wurde früher teils der geringen Menge von Jod zugeschrieben, welche er in Lösung enthält, teils anderen Substanzen, die angeblich in ihm vorkommen. So schreibt Marpmann[1]) den Heilwert einem Stoff zu, welchen man durch Alkohol und Aether ausfällen kann, und der die rasche Emulsion des Tranes mit dem Magensaft verursachen soll. Die günstige Wirkung des Oeles scheint jedoch vielmehr auf seiner leichten Verdaulichkeit zu beruhen und man kann ziemlich sicher annehmen, daß diese Eigenschaft durch die eigentümliche Konstitution seiner Fettsäuren bedingt wird.

In der Literatur über Fette findet sich oft die Bezeichnung „Trane“ auf alle aus Seetieren erhaltenen Oele angewendet. Man teilt jedoch zweckmäßig diese Oele in 3 Gruppen ein: 1. Fischöle, 2. Trane, 3. Leberöle. Während

1) Chem. Centr. 1888 1213

nämlich die Fischöle, zu denen das Sardinenöl und Lachsöl gehören, aus allen Körperteilen der betreffenden Fische durch Auskochen erhalten werden, enthalten die Trane, mit dem Robben- und Walfischtran als Vertreter, nur das Oel aus dem Speck der in Betracht kommenden Tiere. Die Leberöle endlich werden, wie der Name schon sagt, aus den Lebern gewonnen.

Zu dieser letzteren Gattung gehört der Dorschlebertran. Er wird aus den Lebern des Kabeljaus, Gadus morrhua, und des Dorsches, einem Jugendzustand des ersteren, der früher für eine besondere Art, Gadus callarias, angesehen wurde, erhalten.

Man unterscheidet ein „helles“ und ein „hellbraunblankes“ Oel, von denen ersteres zuerst aus den Lebern austritt, während das andere ein zweites Produkt bildet, nach dem die Zersetzung der Lebern schon etwas weiter fortgeschritten ist. Ein drittes Produkt, das „braunblanke“ Oel, wird aus Lebern erhalten, welche schon in mehr oder minder gefaultem Zustande ans Land gebracht werden. Es findet nur ausgedehnte Anwendung in der Lederindustrie, während die beiden erstgenannten Oele in der Pharmazie verwendet werden. Gegenwärtig gewinnt man große Mengen von Medizinallebertran durch Erhitzen der frischen Lebern, die unmittelbar nach dem Fang den Tieren entnommen werden mittels Dampf, wobei man wieder die besten Sorten erhält, wenn die Erwärmung 50° nicht überschreitet. Eine weitere Verbesserung des Tranes erzielt man dadurch, daß das Schmelzen in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wird, wodurch sich keine Oxysäuren bilden können, die die Ursache des tranigen Geschmackes sein sollen. Der ausfließende Tran wird durch Absetzenlassen geklärt und filtriert, wobei sich ein Teil des festen Fettes abscheidet. Zur weiteren Entfernung des letzteren wird er dann noch in den Fabriken unter 0° abgekühlt, und man erhält auf diese Weise ein hellgelbes, klardurchsichtiges Oel, das bei 0° nicht erstarren soll und einen milden, wenig kratzenden Geschmack und schwachen Geruch besitzt. Auf dem Festlande Europas benutzte man bisher als Medizinallebertran ausschließlich den norwegischen, früher auch Bergenertran genannt, nach seinem Hauptausfuhrplatz Bergen, in England und Amerika

daneben auch Neufundland- und Labradortran, in England endlich auch geringe Mengen einheimischer Ware von Newhaven in Schottland und den Orkneyinseln.

Die Lebertrangewinnung ist in den einzelnen Jahren außerordentlich stark beeinflußt durch die Größe der Kabeljauzüge, die Witterung und, was besonders sehr ins Gewicht fällt, durch den wechselnden Fettgehalt der Lebern. Die Verwendung des Lebertrans ist eine, ohne Zweifel sehr bedeutende, was man schon daraus ersieht, daß allein die Ausfuhr aus Norwegen folgende Zahlen[1]) aufweist: 1885 wurden aus Bergen 51,083 hl (davon 16,075 hl Dampf- und Medizinaltran), 1886 im ganzen 66,539 hl (davon 22,006 hl Dampf- und Medizinaltran), 1887 54,700 hl exportiert. In dem sehr schlechten Jahre 1903 wurden im ganzen norwegischen Fischereigebiete nur 4254 hl Lebertran und 2145 hl Dampftran gewonnen. Während in manchen Jahren die Lebern so fettreich sind, daß zu 1 hl Tran 250—400 Lebern genügen, gebraucht man in schlechten Jahren zu dieser Menge 1000 und mehr Stück. 1903 z. B. war in den Lebern so wenig Fett enthalten, daß erst 2000 bis 2500 Stück derselben einen hl Tran ergaben. Natürlich drückt eine so geringe Ausbeute auch die Preise. So z. B. kostete das hl Dampftran 1903 485 bis 525 M., während sonst das hl durchschnittlich auf 70 bis 75 M. steht.

Durch die hohen Preisschwankungen bedingt, ist der Medizinaltran natürlich auch mannigfachen Verfälschungen ausgesetzt. Man vermischt ihn absichtlich mit Oelen anderer Seetiere, besonders mit dem Sejleberöl, dem aus den Lebern des Köhler (Gadus virens) gewonnenen flüssigen Fett, welches nach dem norwegischen Namen des Fisches benannt ist, und mit Robbentran. Verschnitten wird er ferner mit Leinöl, Rüböl, anderen Pflanzenölen, in neuerer Zeit auch mit Vaselinöl. Da alle verwendeten Beimischungen minderwertig sind, in Bezug auf ihre therapeutische bezw. Nährwirkung, so ist die Prüfung des Lebertrans von größter Wichtigkeit. Infolgedessen finden wir in der Literatur und besonders auch im deutschen Arzneibuch eine Reihe von Prüfungsmethoden. So hat z. B. das deutsche Arzneibuch außer

1) Real Enzykl. 07 VIII 127

der Bestimmung der Jod- und Verseifungszahl zwei Farbenreaktionen als Identitätsprüfungen aufgenommen. Auf nichttrocknende Oele (Olivenöl, Sesamöl etc.) prüft es mittels der Elaidinprobe. Fremde Transorten und Oele endlich werden durch Ausscheiden von Fett beim längeren Stehen von Lebertran in Eis erkannt.

Alle diese Prüfungsmethoden geben wohl verschiedene Anhaltspunkte für die Beurteilung des Tranes. Schwierigkeiten bestehen aber immer noch, wenn es sich darum handelt, einen Lebertran auf Verfälschungen mit anderen Fischölen und insbesondere mit minderwertigem Dorschtran zu untersuchen.

Die wertvollsten Bestandteile des Dorschlebertrans sind die darin vorkommenden, eigentümlichen stark ungesättigten Fettsäuren, von welchen Fahrion[1]) die Asellinsäure $C_{21} H_{32} O_2$ und Heyerdahl[2]) die Terapinsäure $C_{17} H_{26} O_2$ vermutet. Von diesen Säuren kommt allem Anschein nach die von Heyerdahl angenommene Terapinsäure in größerer Menge vor, was sich daraus ergibt, daß es Heyerdahl gelang, ein dieser Säure entsprechendes Oktobromid in gar nicht unbedeutender Menge (entsprechend 20% Terapinsäure) daraus zu isolieren. Es dürfte daher diese Säure zu den wichtigsten Bestandteilen gehören.

Die ungesättigten Säuren spielen überhaupt im Lebertran eine große Rolle und es werden bei der Untersuchung des Lebertrans die analytischen Methoden in den Vordergrund zu stellen sein, welche in irgend einer Weise die Menge der vorhandenen ungesättigten Säuren feststellen. Von den bisher bekannten Bestimmungsmethoden gehört vor allen Dingen die Jodzahl hierher. Die Bestimmung der Jodzahl ist aber immerhin ziemlich zeitraubend, und außerdem gibt sie uns keinen tieferen Einblick in die Art der vorhandenen ungesättigten Fettsäuren. Die Praxis hat daher schon lange Versuche angestellt, an Stelle der Jodzahl andere Methoden, die kürzere Zeit in Anspruch nehmen, anzuwenden. Aber leider war es bisher nicht gelungen, allgemein gültige Verfahren in dieser Beziehung auszu-

1) Chem. Zeit. 1893 521
2) Chem. Zeit. 1895 Rep. 375

arbeiten. Um analytische Anhaltspunkte in Bezug auf die Art der ungesättigten Säuren zu gewinnen, haben in neuerer Zeit speziell norwegische Forscher[1]) mit gutem Erfolg die sogenannte Hexabromidmethode benutzt. Aber auch dieses Verfahren ist noch wenig in Anwendung und bedarf sowohl in theoretischer wie praktischer Beziehung noch weiterer Bearbeitung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, insbesondere über die Bestimmungsmethoden dieser ungesättigten Fettsäuren Klarheit zu schaffen, die Methoden zu verbessern und möglichst die Kenntnis dieser Säuren zu erweitern, um dadurch eventuell für weitere Bestimmungsverfahren neue Gesichtspunkte zu erlangen.

Die Arbeit zerfällt infolgedessen in folgende zwei Hauptteile:

1. Ueber die Bromerhitzungszahl.
2. Ueber die Lebertranfettsäuren.

1) Chem. Zeit. 1909, 73

Ueber die Bromerhitzungszahl.

I. Theoretischer Teil.

Bei allen Fetten und Oelen, welche viel ungesättigte Fettsäuren enthalten, treten die Untersuchungsmethoden, die sich auf das Vorhandensein dieser Säuren gründen, in den Vordergrund. Die bei uns am meisten hierfür in Betracht kommende Untersuchungsmethode ist die der Jodzahl. Sie gibt an, wieviel Prozente Jod ein Fett aufzunehmen vermag. Für ihre Ausführung gibt es eine ganze Reihe von Arbeitsweisen, von denen die wesentlichsten sind, die nach von Hübl und nach Wijs.[1]) Alle gründen sich darauf, daß von den ungesättigten Fettsäuren Halogen angelagert wird, und zwar nimmt v. Hübl hierzu eine weingeistige Jodquecksilberchloridlösung, Wijs dagegen eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig.

Die Jodzahl ist ohne Zweifel brauchbar, ihre Bestimmung liefert für die Fettanalyse eines der wichtigsten Charakteristika. Aber ein großer Nachteil ist ihr Zeitaufwand, braucht man doch mindestens 4 Stunden zu ihrer Ausführung, was, besonders wenn es sich um schnelle Orientierung handelt, sehr fühlbar ist.

Ein gewisser Parallelismus besteht zwischen der Jodzahl und den sogenannten Thermalreaktionen. Diese Bestimmungen haben den großen Vorteil, daß sie alle in kürzester Zeit ausführbar sind. Folgende Methoden sind unter diese Thermalverfahren zu rechnen:

1. Maumené'sche Probe,

1) Vergl. auch Waller, Chemiker-Zeitung XIX (1895) 1831

2. Thermale Reaktion mit Chlorschwefel,
3. Bromerhitzungsprobe.

1. Maumené'sche Probe: Maumené fand, daß sich die trocknenden Oele beim Mischen mit Schwefelsäure weit stärker erhitzen als die nichttrocknenden. Diese Beachtung haben Fehling, Casselmann[1]) und andere[2]) bestätigt. Man erhält dabei vergleichbare Resultate, wenn man stets genau unter denselben Bedingungen arbeitet und vor allem Schwefelsäure von derselben Konzentration, die man vor Luftzutritt aufbewahrt, verwendet. So gibt nach Maumené[3]) auf 320° erhitzte und sofort nach dem vollständigen Erkalten benutzte Schwefelsäure ganz andere Temperaturerhöhungen, als die nicht erhitzte Säure. Der Vorgang der Operation ist, kurz gesagt folgender: Zu 50 g Oel läßt man 10 ccm Schwefelsäure, welche dieselbe Temperatur wie das Oel haben muß, zufließen und beobachtet unter Umrühren mit dem Thermometer, bis die höchste Temperatur erreicht ist. Die Maumené'sche Probe hat in neuerer Zeit ihre Bedeutung fast vollständig verloren. Ist es doch ziemlich kostspielig immer gleich 50 g Oel zur Untersuchung zu verwenden. Auch die verschiedenen Resultate mit mehr oder minder konzentrierter Schwefelsäure machen die Methode unzuverlässig.

2. Thermale Reaktion mit Chlorschwefel: Fawsitt[4]) mißt in ähnlicher Weise, wie bei der Maumené'schen Probe, die durch Einwirken von Chlorschwefel auf Oele entwickelte Wärme, um so zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen zu unterscheiden. Die darüber in der Literatur gemachten Angaben sind sehr spärlich und scheint diese Methode keine große praktische Anwendung gefunden zu haben, jedenfalls bietet sie vor der Maumené'schen Probe keine wesentlichen Vorteile.

3. Bromerhitzungsprobe: Diese Methode wird besonders in England und Amerika bei der Untersuchung der

1) Benedikt-Ulzer; Analyse der Fette und Wachsarten 1908, 617. Zeitschrift für analytische Chemie 1881, 6, 484
2) Vergl. auch Richter, Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 20, 1605
3) Compt. rend. 1886, 92, 721
4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 552

Fette angewendet. Bei der Einwirkung von Brom auf Fette und Oele tritt eine bedeutende Temperaturerhöhung ein, und es wiesen schon Hehner und Mitchell[1]) nach, daß die erhaltenen Temperaturzahlen für die Analyse der Fette und vor allem zur Charakterisierung der einzelnen Fettarten bessere Anhaltspunkte zeigen, als wie dies z. B. bei der Maumené'schen Probe der Fall ist.

Nach Hehner und Mitchell bringt man 1 g des zu untersuchenden Oeles in ein mit einem Vakuummantel versehenes Glasgefäß zugleich mit 10 ccm Chloroform. Genau 1 ccm Brom, das zuvor auf dieselbe Temperatur wie das Oel gebracht worden war, wird einlaufen gelassen und die Temperaturerhöhung mittels eines genau in $^1/_5$-Grade eingeteilten Thermometers abgelesen. Die ganze Operation dauert nur einige wenige Minuten und ist für sehr viele Fälle ein außerordentlich brauchbares Hilfsmittel für die Untersuchung der Fette.

Die vorgenannten Autoren stellten auch fest, daß bei den nicht trocknenden Oelen diese sogenannte Bromerhitzungszahl in einer leicht zu berechnenden Beziehung zur Jodzahl dieser Fette steht; es ergab sich nämlich, daß man die Zahl nur mit einem bestimmten Faktor, der von der Beschaffenheit des Gefäßes abhängig ist, zu multiplizieren braucht, um einen mit der Jodzahl nahezu übereinstimmenden Wert zu erhalten.

Neben diesen Thermalreaktionen seien der Vollständigkeit halber hier noch kurz erwähnt:

4. Die Gewichtszunahme durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft, welche bei trocknenden Oelen bedeutend größer ist als bei nichttrocknenden, und

5. Die Hexabromidprobe, bei der nach Hehner und Mitchell[2]) die in Eisessig unlöslichen Bromprodukte der Fettsäuren der Oele und der Oele selbst zur Unterscheidung herangezogen werden. Der Vorgang der Sauerstoffaufnahme ist zu kompliziert und von zu vielen Faktoren abhängig, weshalb man keine absoluten, sondern nur Vergleichswerte erhält. Das Verfahren dürfte auch für analy-

1) Analyst. 1895, 148; siehe auch A.-H. Gill. Isr. Hatch jr. Journ. amer. chem. 21 a (1899) 27

2) The Analyst. 1898, 23, 310

tische Zwecke zu umständlich sein. Auch die Durchführung einer Hexabromidprobe ist ziemlich zeitraubend und daher zum Zwecke einer schnellen Analyse nicht geeignet. Doch soll dadurch der Hexabromidprobe der analytische Wert nicht abgesprochen werden, denn sie ist ohne Zweifel ein weiteres brauchbares Hilfsmittel für die Analyse vieler Fette, insbesonders der Trane, wie später noch des näheren gezeigt werden wird.

Von all diesen Bestimmungsmethoden, die sich durch ihre schnelle Ausführung auszeichnen, kommt, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur die Bromerhitzungszahl in Betracht. Aber auch über sie finden wir in der Literatur verschiedene abfällige Urteile. Schon Hehner und Mitchell wiesen darauf hin, daß sich wohl bei den nichttrocknenden Oelen eine gute Uebereinstimmung der Bromerhitzungszahl mit der Jodzahl ergab, daß aber die beiden Werte[1]) bei den trocknenden Oelen, besonders bei Lein- und Rüböl, weit auseinandergingen, ein Zeichen dafür, daß die Bromerhitzungszahlen für die trocknenden Oele kaum irgend welchen Wert besaßen, da sie sich vor allen Dingen bei Gemischen von trocknenden und nichttrocknenden Oelen nicht vergleichen ließen und keine Anhaltspunkte für eventuelle Verfälschungen mehr waren.

Wenn also diese Bestimmungsmethoden praktischen Wert erhalten sollten, so mußten Mittel und Wege gefunden werden, daß man bei jedem Fett, gleichgültig ob trocknend oder nichttrocknend, vergleichbare Werte bekam. Dieses Ziel zu erreichen war der Zweck des vorliegenden Abschnittes meiner Arbeit.

Zunächst wurden die Versuche Hehner und Mitchell's nachgeprüft und ihre Angaben in jeder Richtung bestätigt gefunden. Auch die Behauptung Lewkowitsch's[2]), daß der Faktor von dem Gefäß abhängig sein soll, stellte sich als richtig heraus. Die Berechnung dieses Faktors wird auf folgende Weise ausgeführt: Man bestimmt die Bromerhitzungszahl eines nicht trocknenden Oeles, dessen Jodzahl bekannt ist. Der Quotient nun, welcher bei der Divi-

1) Siehe Tabelle Lewkowitsch, Techn. d. Fette u. Oele 1905, I, 355
2) Lewkowitsch, Techn. d. Fette u. Oele 1905, I, 356

sion dieser Bromerhitzungszahl in die Jodzahl erhalten wird, ist der Faktor. Man bestimmt ihn am besten an zwei verschiedenen Oelen und nimmt das Mittel beider. Diese zweimalige Bestimmung für ein und dasselbe Gefäß genügt dann vollständig für alle Berechnungen.

Ferner ergab sich, daß beim Arbeiten nach diesem Verfahren das Brom in unangenehmer Weise den Arbeitenden belästigt, was wahrscheinlich auch der Hauptgrund dafür ist, daß in neuerer Zeit sich wenig Autoren mit dieser Frage mehr beschäftigt haben. Es wurden daher zuerst eine Reihe von Versuchen angestellt, diese Belästigung durch das Brom zu beseitigen. Ich gelangte so zu dem im praktischen Teil dieses Abschnittes näher beschriebenen einfachen Apparat, der ein bequemes und sicheres Arbeiten ermöglicht.

Was nun den Haupteinwand gegen die Bromerhitzungszahl betrifft, die Nichtanwendbarkeit derselben bei trocknenden Oelen, so waren vor allem zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Erstens einmal konnte dieses Abweichen vielleicht durch Aenderung des Lösungsmittels beseitigt werden, und zweitens konnten die Mengenverhältnisse bezw. die Konzentrationen der Lösungen irgendwie Einfluß auf die Methode haben. Es wurden daher zunächst Studien mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und an zweiter Stelle der Einfluß der verschiedenen Mengenverhältnisse näher untersucht.

Die Studien über die verschiedenen Lösungsmittel wurden ausgedehnt auf folgende organische Flüssigkeiten:

1. Eisessig	Sp.	118°	$CH_3\ COOH$
2. Chloroform	„	62°	$CH\ Cl_3$
3. Tetrachlorkohlenstoff	„	78°	$C\ Cl_4$
4. Tetrachloräthan	„	147°	$Cl_2HC-CHCl_2$
5. Pentachloräthan	„	159°	$Cl_2HC-CCl_2H$
6. Trichloräthylen	„	88°	$HClC=CCl_2$
7. Perchloräthylen	„	121°	$Cl_2C=CCl_2$

Dabei ergab sich, daß die besten Resultate mit Leinöl das Perchloräthylen gab; ihm am nächsten kam das Tetra-

chloräthan, das Trichloräthylen und endlich das Chloroform. Aber mit keinem war es möglich, richtige Resultate zu erhalten, so daß ich durch Aenderung des Lösungsmittels nicht zu dem gesteckten Ziele gelangte. Wenn auch mit dem Trichloräthylen, Perchloräthylen und dem Tetrachloräthan bessere Resultate erzielt wurden, als wie mit dem Chloroform, so wurde dennoch für all die weiteren Untersuchungen aus rein praktischen Gründen das Chloroform beibehalten.

Es sei aber immerhin hervorzuheben, daß dort, wo diese drei anderen Lösungsmittel in größerer Menge zur Verfügung stehen, es wohl empfehlenswert sein dürfte, diese anstatt des Chloroforms anzuwenden; doch liegt, wie auch alle die späteren Versuche zeigten, kein zwingender Grund dafür vor.

Interessant sind auch die Beobachtungen, welche gemacht wurden bei der Einwirkung des Broms auf die reinen Lösungmittel; es zeigte sich dabei, daß Aether kaum anwendbar ist, weil die Temperaturerhöhung allein schon 3° betrug. Eisessig, Tetrachloräthan und Schwefelkohlenstoff zeigten alle eine minimale Temperaturerhöhung (0,12°—0,36° bei Anwendung von 50 ccm Flüssigkeit; bei Anwendung von 20 ccm zeigte Tetrachloräthan eine solche von 0,5), all' die anderen Lösungsmittel, wie Chloroform, Di-, Tri-, und Perchloräthylen, Pentachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff gaben eine geringe Temperaturerniedrigung (0,12°—0,65° bei Anwendung von 50 ccm Lösungsmittel und 0,5 —1,3° bei 20 ccm). Das Gesamtergebnis dieser Untersuchung war also, daß, mit Ausnahme von Aether, die anderen Lösungsmittel beim Vermischen mit Brom die Temperatur nur unwesentlich beeinflußten, was bei der Umrechnung der Temperaturerhöhung auf die Jodzahl nicht in Betracht kommt, da durch die Berechnung des Gefäßfaktors, welcher natürlich nur für das bei seiner Berechnung benutzte Lösungsmittel Gültigkeit hat, diese Beeinflussung ausgeschaltet wird.

Die Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln führten zu folgenden Resultaten: Die Menge des Lösungsmittels ist von vornherein durch die Größe des Apparates und des Thermometers bedingt, und die Erfahrung lehrte, daß sich am besten für den von mir konstruierten Apparat 20 ccm

Chloroform eignen. Von dieser Menge ist wiederum das Brom abhängig, und eine Reihe von Versuchen hat gezeigt, daß 1 ccm Brom in jeder Beziehung die geeignete Menge war. Bei 1 ccm war stets ein Ueberschuß vorhanden; dieses Volumen ließ sich gut und ohne Belästigung abmessen, und auch die entstehende Mischung gab keinen Anlaß zur Beanstandung. Nachdem diese hauptsächlich vom praktischen Gesichtspunkte sich ergebenden Volumina festgestellt waren, wurde nun mit verschiedenen Mengen Oel gearbeitet.

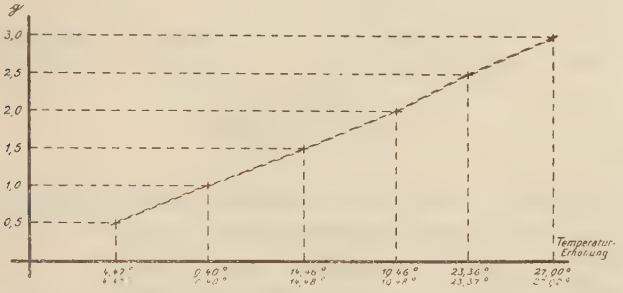
Es wurden Versuche mit einem typischen trocknenden Oele (Mohnöl), zwei typischen, nicht trocknenden Oelen (Oliven- und Arachisöl) und einem mehr in der Mitte liegenden Oele (Rüböl) angestellt. Die Wahl dieser Oele ergab sich, weil sie in der Praxis eine wesentliche Rolle spielen.

Durch diese Versuche wurde erwiesen, daß es bei den nicht trocknenden Oelen, Olivenöl und Arachisöl, gleichgültig ist, ob wir zu der Bestimmung und zu den dabei verwendeten Mengen Chloroform und Brom 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 g Oel verwenden, immer erhalten wir Temperaturerhöhungen, welche, mit dem entsprechenden Faktor multipliziert, Zahlen geben, die der Jodzahl des Oliven- bezw. Arachisöles entsprechen. Schon etwas anders liegt der Fall bei dem Rüböl, dessen Jodzahl über 100 liegt. Hier zeigte sich, daß 0,5 g eine zu hohe Bromerhitzungszahl gab, während 1,5 g einen viel zu niederen Wert lieferte; 2,0 und 2,5 g gaben dann wieder höhere Zahlen, Einen nahezu vollständig übereinstimmenden Wert gibt auch hier die Menge von 1 g. Das trocknende Oel, Mohnöl, zeigt, wie zu erwarten war, die größten Differenzen, und zwar ist das Verhältnis ähnlich wie das beim Rüböl, nur sind die Unterschiede entsprechend größer, sodaß z. B. die bei 0,5 g erhaltene Temperaturerhöhung eine um ungefähr 10 zu hohe und die bei 1,5 g erhaltene eine um ungefähr 10 zu niedrige Jodzahl ergibt. Auch hier liefert die bei Anwendung von 1 g erhaltene Temperaturerhöhung die besten Resultate.

Am deutlichsten gibt sich das Verhalten der verschiedenen Mengen dieser Oele kund durch die graphische Darstellung. Trägt man nämlich in ein Koordinatensystem auf die Ordinate die Menge des angewandten Oeles und auf die Abszisse einmal die experimentell gefundenen Temperatur-

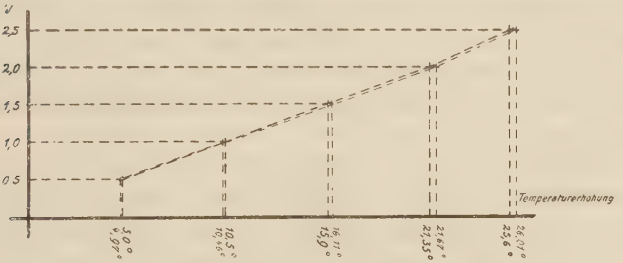
erhöhungen und das anderemal die aus dem entsprechenden Gefäßfaktor berechneten Temperaturerhöhungen ein, so erhält man zwei Kurven, von denen sich folgendes sagen läßt:

Bei dem Olivenöl fallen beide Kurven fast aufeinander, nur bei den Werten von 2,0 und 2,5g gehen sie unwesentlich auseinander.



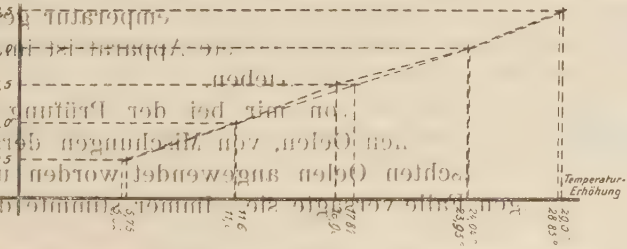
Kurve I (Olivenöl).

Auch die Kurve des Arachisöles verhält sich fast ebenso:



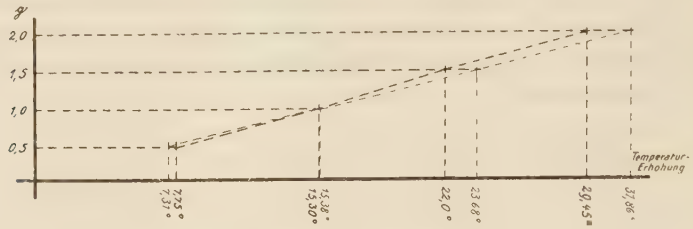
Kurve II (Arachisöl).

Beim Rüböle sind die Abweichungen schon wesentlicher, doch schneiden sich beide Kurven bei dem Werte von 1 g:



Kurve III (Rüböl).

Deutlicher gehen die Kurven des Mohnöles auseinander, aber auch sie schneiden sich beim Werte von 1 g:



Kurve IV (Mohnöl).

Jedenfalls haben diese Versuche deutlich ergeben, daß in allen 4 Fällen bei Anwendung von 1 g Oel Werte erhalten wurden, welche den Jodzahlen entsprechen.

Um zu prüfen, ob dieses Ergebnis auch Gültigkeit hat bei dem Leinöl, welches von allen in der Praxis vorkommenden Oelen die höchste Jodzahl besitzt, und bei dem auch Hehner und Mitchell[1]) die größten Abweichungen fanden, wurde an einer Reihe verschiedener Leinöle der Versuch mit 1 g Oel durchgeführt. Auch hier ergaben sämtliche Oele Temperaturerhöhungen, die vollständig der Jodzahl entsprachen.

Diese Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß die Ausführung der Bromerhitzungsprobe unter diesen Bedingungen eine brauchbare analytische Methode ist. Die Ausführung ist kurz zusammengefaßt also folgende: 20 ccm einer Lösung von dem betreffenden Oel in Chloroform (im Verhältnis 5 g auf 100 ccm) werden in einem Weinhold'schen Gefäß mit 1 ccm Brom gemischt, und es wird dann die dabei auftretende Temperaturerhöhung gemessen. Brom und Lösung müssen vorher auf die gleiche Temperatur gebracht worden sein. Der hierbei verwendete Apparat ist im praktischen Teil des näheren beschrieben.

Diese Methode ist von mir bei der Prüfung einer ganzen Reihe von reinen Oelen, von Mischungen derselben bezw. von verfälschten Oelen angewendet worden und in keinem einzigen Falle versagte sie. Immer stimmte die mit

1) Vergl. Tabelle Lewkowitsch, Techn. d. Fette u. Oele 1905 I 355

Hilfe der erhaltenen Bromerhitzungszahl berechnete Jodzahl mit der durch direkte Bestimmung gefundenen Jodzahl überein.

Angeregt durch die günstigen Erfolge dieser Methode in der Fettanalyse habe ich nun versucht, die Bromerhitzungszahl auch bei der Prüfung anderer pharmazeutischer Präparate anzuwenden. Meine Versuche erstreckten sich auf folgende vier Präparate:

1. Perubalsam
2. Copaivabalsam
3. Lavendelöl
4. Terpentinöl

Die Werte bei Copaivabalsam und Lavendelöl sind derart, daß sie nur geringe analytische Bedeutung haben können.

Eigentümliche Resultate wurden beim Terpentinöl erhalten. Es zeigte sich aber, daß bei diesem Oele die Bromerhitzungsprobe nicht angewendet werden kann, weil rechtsdrehendes Terpentinöl so gut wie keine Temperaturerhöhung zeigt, während das linksdrehende eine ziemlich hohe besitzt.

Beim Perubalsam ergab sich, daß man mit Hilfe der Bromerhitzungsprobe die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel nachweisen konnte. Da aber dieser Balsam sehr schwer rein im Handel zu bekommen ist und mir außerdem nur eine beschränkte Anzahl von Handelsproben zur Verfügung stand, kann ich kein abschließendes Urteil über die allgemeine Anwendungsfähigkeit der Methode abgeben und teile auch hier nur die gemachten Erfahrungen mit.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß der Vorschlag Wiley's[1]), an Stelle von reinem Brom eine Lösung desselben in Chloroform anzuwenden, nicht zweckmäßig ist, weil dadurch, wie orientierende Versuche zeigten, die in manchen Fällen an und für sich schon kleinen Temperaturunterschiede nur noch verringert werden und so leicht Täuschungen und Irrtümer auftreten können.[2]) Außerdem zeigte sich, daß die Mischung des reinen Broms mit der Chloroformöllösung eine viel gleichmäßigere war, als bei Verwendung einer Lösung von Brom in Chloroform.

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 384

2) Vergl. auch Lewkowitsch, Techn. d. Fette und Oele 1905, I. 356

II. Praktischer Teil.

Bestimmung der Bromerhitzungszahl nach Hehner und Mitchel.[1])

Zunächst wurden die Angaben Hehner und Mitchel's nachgeprüft, um die Gewißheit zu haben, daß die von den genannten Autoren erhaltenen, schlechten Werte bei den trocknenden Oelen nicht etwa auf fehlerhafte Arbeitsweise zurückzuführen, oder vielleicht zufällig durch die für die Versuche genommenen Proben bedingt waren. Zu diesem Zwecke löste ich nach den Angaben Hehner und Mitchel's 1 g. des betreffenden Fettes in 10 ccm Chloroform und ließ 1 ccm Brom zufließen. Mit Hilfe des Faktors[2]) 6,2 wurden die Jodzahlen berechnet. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist stimmen auch bei meinen Versuchen die berechneten Jodzahlen der nicht trocknenden Oele mit den gefundenen Jodzahlen gut überein. Dagegen traten bei den Zahlen der trocknenden Oele ganz ähnliche Abweichungen ein, wie sie Hehner und Mitchel angeben.

Tabelle I.

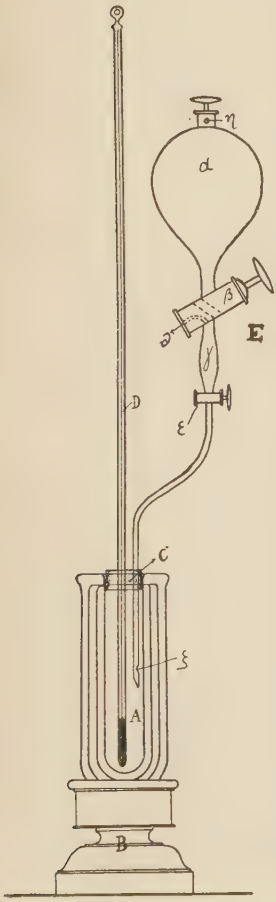
	Bromerhitzungszahl (Temperaturerhöhung)	Nach v. Hübel bestimmte Jodzahl	Aus der Bromerhitzungszahl berechnete Jodzahl
Schweinefett I	10,4	64,20	64,48
Schweinefett II	6,2	38,30	38,44
Mandelöl	18,35	114,40	113,77
Olivenöl	5,8	36,34	35,96
Lebertran	14,25	87,97	88,35
Leinöl I	22,30	143,00	*138,26*
Leinöl II	25,90	176,90	*160,58*
Leinöl III	24,95	172,67	*154,69*
Mohnöl	19,95	133,82	*123,69*

1) Analyst- 1895, 148
2) Siehe Seite 9

Die Untersuchungen zeigen also, daß tatsächlich nach der bisherigen üblichen Weise die Bromerhitzungsprobe bei den trocknenden Oelen nicht anwendbar ist.

Apparat und Arbeitsweise für die Bromerhitzungsprobe.

Figur 1



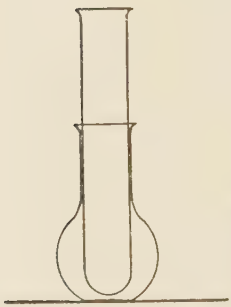
Bei der Untersuchung über die Bromerhitzungszahl erwies sich nach verschiedenen Vorversuchen der in Figur 1 abgebildete Apparat als der zweckmäßigste. Er ist bei den Ausführungen der nachstehenden zahlreichen Bromerhitzungsbestimmungen benutzt worden. Zu Figur 1 ist folgendes zu bemerken:

Gefäß A ist ein mit einem vierfachen Vakuummantel umgebenes sogenanntes Weinhold'sches Gefäß, das eine innere Höhe von 15 cm und eine innere Weite von 3 cm besitzt. Dieses Weinhold'sche Gefäß sitzt in dem Holzschuh B und ist mit dem doppeltdurchbohrten Stopfen C verschlossen. In der einen mittleren Bohrung des letzteren steckt das in $^1/_{10}$-Grade eingeteilte Thermometer D, während durch die seitliche Oeffnung die Abflußvorrichtung E, wie man sie ähnlich bei der Gerber'schen Milchfettbestimmung zum Abmessen von Säure bezw. Amylalkohol verwendet, eingeführt werden kann. Außerdem besitzt der Kork noch seitlich einen kleinen Einschnitt zum Ausgleich des Druckes. Die Abmeßvorrichtung besteht wieder aus dem Vorratsgefäß α, dem eigentlichen Abmeßgefäß γ, das genau 1 ccm Inhalt

besitzt und dem Hahn β, welcher entweder die Gefäßräume α und γ miteinander verbindet oder abschließt und dann γ durch die seitlige Oeffnung δ mit der äußeren Atmosphäre verbindet. Ein gewöhnlicher Hahn ε schließt das Gefäß γ gegen das Abflußrohr ab. Unten bei ζ ist außerdem noch eine kleine Oeffnung im Abflußrohr, um das Ausfliesen des Broms zu erleichtern. Verschlossen ist das Vorratsgefäß α durch einen hohlen Glasstöpsel, welcher durch die seitliche Oeffnung η das Gefäß mit der Außenatmosphäre verbinden kann, ohne daß dabei der Stopfen entfernt werden muß.

Die sich bei den vielen Versuchen[1]) für alle Fälle als praktisch erwiesene Arbeitsweise bei der Bestimmung der Bromerhitzungszahl ist folgende: Zunächst werden die entsprechenden Chloroformlösungen der Oele oder Fette hergestellt, im Verhältnis 5 g auf 100 ccm. Sodann bringt man die Lösungen und das Brom auf die im Arbeitsraum herrschende Temperatur, was man am besten durch einhalbstündiges Einstellen in einen Thermostaten erreicht. Hierauf gibt man 20 ccm der Chloroformöllösung in das Weinhold'sche Gefäß, gießt das Brom in das Vorratsgefäß und mißt davon gleich 1 ccm ab. Sobald der Apparat zusammengesetzt ist liest man die Temperatur ab, öffnet den Hahn ε, nachdem vorher durch Drehen des Hahnes β die Verbindung dieses Raumes mit der Atmosphäre hergestellt war, und läßt das Brom in die Oellösung fließen, was ungefähr eineinhalb Minuten in Anspruch nimmt. Man beobachtet nun an dem Thermometer die Temperaturerhöhung und liest die Höchsttemperatur ab.

Figur 2



Will man den Apparat vereinfachen, so kann man an Stelle des immerhin teuren Weinhold'schen Gefäßes eine weithalsige Flasche, in welche mittels Gummidichtung ein weites Reagensrohr eingesetzt ist, verwenden, wie dies in Figur 2 gezeigt ist. Man erhält auch hiermit für die meisten Fälle genügend genaue Werte.

1) Siehe Seite 24

Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Um den Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel zu studieren, wurde das Chloroform bei der Bromerhitzungsprobe durch Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Trichloräthylen und Perchloräthylen ersetzt.[1]) Die Versuche wurden mit einem Leinöl von der Jodzahl 172,67, unter Anwendung von 1 g Oel nach den Angaben Hehner's und Mitchel's durchgeführt. Aus den in Tabelle II enthaltenen Resultaten kann man ersehen, daß das Tri- und Perchloräthylen, ferner das Tetrachloräthan wohl etwas kleinere Unterschiede zeigen, als das Chloroform, daß aber bei keinem der Lösungsmittel weder die berechneten Werte mit der wirklichen Jodzahl übereinstimmen, noch sich die einzelnen Zahlen in irgend welche Beziehungen zu einander bringen lassen.

Tabelle II.

Lösungsmittel	Temperaturerhöhung	Berechnete Jodzahl
Perchloräthylen	27,00°	167,40
Tetrachloräthan	26,60°	164,92
Trichloräthylen	26,15°	162,13
Chloroform	24,95°	154,69
Tetrachlorkohlenstoff	24,00°	148,80
Pentachloräthan	22,10°	137,06
Eisessig	21,30°	132,06

Ferner wurden die Temperaturveränderungen festgestellt, durch die Einwirkung des Broms auf die Lösungsmittel an und für sich. Die Untersuchungen wurden vorgenommen mit den in Tabelle III angegebenen organischen Lösungsmitteln, und zwar erstens einmal mit 50 ccm, das anderemal bei denen, welche hierbei die günstigsten Werte gaben und deren Siedepunkt nicht allzu niedrig lag, auch noch mit 20 ccm Flüssigkeit. Die Siedepunkte der Lösungsmittel wurden deswegen berücksichtigt, weil solche mit niederem Siedepunkt bei Oelen mit hoher Jodzahl leicht ins Sieden geraten und so die Richtigkeit der Resultate beeinflussen konnten.

1) Siehe Seite 10

Tabelle III.

Lösungsmittel	Sp.	Temperaturerhöhung bei Verwendung von	
		50 ccm	20 ccm
Aether	35°	+ 2,63°	
Tetrachloräthan	147°	+ 0,36°	+ 0,50°
Eisessig	118°	+ 0,29°	+ 1,15°
Schwefelkohlenstoff	46°	+ 0,12°	
Perchloräthylen	121°	— 0,65°	— 1,30°
Tetrachlorkohlenstoff	78°	— 0,60°	— 1,0°
Pentachloräthan	159°	— 0,47°	— 0,70°
Chloroform	62°	— 0,36°	— 1,0°
Trichloräthylen	88°	— 0,20°	— 0,50°
Dichloräthylen	55°	— 0,12°	

Die Versuchsergebnisse sind folgende: Das schlechteste Resultat ergibt der Aether mit einer Temperaturerhöhung von 2,63°. Gleichfalls Temperaturerhöhung, aber unwesentlicher Natur, treten beim Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Tetrachloräthan ein (bei 50 ccm Lösungsmittel von 0,12° bis 0,36°, bei 20 ccm von 0,5° bis 1,15°), die anderen Lösungsmittel dagegen zeigten alle Temperaturerniedrigungen, welche in allen Fällen sehr gering sind (sie bewegen sich bei Verwendung von 50 ccm Flüssigkeit von 0,12° bis 0,65°; bei 20 ccm dagegen von 0,5° bis 1,3°). Infolge ihres niedrigen Siedepunktes können für die Bromerhitzungszahl Aether, Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylen nicht in Betracht kommen, während alle andern für diese Bestimmung tauglich sind, nur ist Eisessig wegen seinem stark sauren Charakter wenig empfehlenswert. Die günstigsten Resultate geben ohne Zweifel das Tetrachloräthan, Chloroform und Trichloräthylen. Vor allem aber zeigt diese Versuchsreihe, daß Chloroform mit zu den geeignetsten Lösungsmitteln gehört, und daß kein Grund vorliegt, es durch ein anderes zu ersetzen.

Versuche mit verschiedenen Mengen Oel:

Um den Einfluß der verschiedenen Mengen des angewandten Oeles auf die Temperaturerhöhung kennen zu lernen, wurden nachstehende Versuche unternommen. Ausgegangen wurde dabei von einem

Olivenöl	mit	der	Jodzahl	81,81
Arachisöl	„	„	„	91,02
Rüböl	„	„	„	100,97
Mohnöl	„	„	„	133,82

und die Bromerhitzungszahl wurde nach der auf Seite 18 beschriebenen Weise durchgeführt, und zwar bei Olivenöl mit 0,5 bis 3,0 g. bei Arachis- und Rüböl mit 0,5 bis 2,5 g, beim Mohnöl endlich mit 0,5 bis 2,0 g. Es richtete sich die Maximalmenge nach der Temperaturerhöhung, welche jeweils stattfand. Größere Mengen bei den einzelnen Oelen zu nehmen, wäre unzweckmäßig gewesen, weil sonst die Temperaturerhöhung zu hoch geworden wäre und die dadurch bedingten Fehler allein schon solche Versuche ausschlossen. Die für die einzelnen Mengen und das Gefäß in Betracht kommenden Faktoren waren mit einem reinen Mandelöl, welches den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprach, berechnet worden.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Tabelle IV.

Olivenöl. Jodzahl 81,81.

	A	B	C	D
Oelmenge in g	Beobachtete Temperaturerhöhung in °	Der für die betr. Temperaturerhöhung aus dem Gefäss berechnete Faktor mittels Mandelöls	Die aus dem Gefässfaktor B berechnete Temperaturerhöhung in °	Berechnete Jodzahl aus A und B
0,5	4,47	18,30	4,47	81,80
1,0	9,40	8,70	9,40	81,78
1,5	14,46	5,65	14,48	81,70
2,0	19,46	4,20	19,48	81,73
2,5	23,36	3,50	23,37	81,76
3,0	27,90	2,93	27,92	81,75

Bei dem Olivenöl werden bei allen angewendeten Mengen Temperaturerhöhungen erhalten, welche mit dem betreffenden Faktor multipliziert, die richtigen Jodzahlen geben.

Tabelle V.

Arachisöl. Jodzahl 91,02.

	A	B	C	D
Oelmenge in g	Beobachtete Temperatur-erhöhung in °	Der für die betr. Temperaturerhöhung aus dem Gefäss berechnete Faktor mittels Mandelöls	Die aus dem Gefässfaktor B berechnete Temperaturerhöhung in °	Berechnete Jodzahl aus A und B
0,5	5,00	18,30	4,97	91,50
1,0	10,50	8,70	10,46	91,35
1,5	15,90	5,65	16,11	89,84
2,0	21,35	4,20	21,67	89,67
2,5	25,60	3,50	26,01	89,60

Auch beim Arachisöl stimmen bei allen Mengen, die mit Hilfe der Bromerhitzungszahl berechneten Jodzahlen mit den nach von Hübl gefundenen ganz gut überein.

Tabelle VI.

Rüböl. Jodzahl 100,97.

	A	B	C	D
Oelmenge in g	Beobachtete Temperatur-erhöhung in °	Der für die betr. Temperaturerhöhung aus dem Gefäss berechnete Faktor mittels Mandelöls	Die aus dem Gefässfaktor B berechnete Temperaturerhöhnng in °	Berechnete Jodzahl aus A und B
0,5	5,75	18,3	5,52	105,22
1,0	11,60	8,70	11,61	100,92
1,5	16,90	5,65	17,87	95,48
2,0	23,95	4,20	24,04	100,59
2,5	29,00	3,50	28,85	101,50

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß bei Anwendung von 0,5 g Rüböl eine zu hohe, bei 1,5 g eine zu niedere Jodzahl erhalten wird, während 1 g ein ziemlich genaues

Resultat liefert. Bei 2,0 und 2,5 g weichen die Werte auch nicht allzuviel von der richtigen Jodzahl ab. Aber die dabei auftretenden Temperaturerhöhungen sind schon recht beträchtlich und es dürfte daher nicht zweskmäßig sein, diese Mengen anzuwenden.

Tabelle VII.

Mohnöl. Jodzahl 133,82.

	A	B	C	D
Oelmenge in g	Beobachtete Temperaturerhöhung in °	Der für die betr. Temperaturerhöhung aus dem Gefäss berechnete Faktor mittels Mandelöls	Die aus dem Gefässfaktor B berechnete Temperaturerhöhung in °	Berechnete Jodzahl aus A und B
0,5	7,75	18,3	7,31	141,82
1,0	15,30	8,70	15,38	133,11
1,5	22,00	5,65	23,68	124,30
2,0	29,45	4,20	31,86	123,69

Auch bei dem Repräsentanten der trocknenden Oele, dem Mohnöl, gibt 0,5 g eine zu hohe, 1,5 und 2,0 g eine zu niedrige Jodzahl, während auch hier bei Verwendung von 1 g Oel richtige Zahlen erzielt werden.

Das Gesamtergebnis dieser Versuche ist, daß bei Anwendung von 1 g Oel in allen 4 Fällen Temperaturerhöhungen erhalten werden, die, mit dem betreffenden Faktor (8,7) multipliziert, die richtigen Jodzahlen ergeben.

Diese Annahme wird unterstützt durch die Resultate beim Leinöl, die in der folgenden Tabelle niedergelegt sind.

Tabelle VIII.

Leinöl: Handelsmarke	Bromerhitzungszahl (Temperaturerhöhung)	Nach v. Hübl bestimmte Jodzahl	Aus der Bromerhitzungszahl berechnete Jodzahl
I	20,25	176,90	176,17
II	16,35	142,70	142,24
III	19,95	172,67	173,56
IV	11,50	98,96	100,05
V	7,00	60,23	60,90

Auch hier zeigen die fünf verschiedenen Handelsmarken bei Verwendung von 1 g Oel richtige Zahlen bei einer Höchstdifferenz von nur 1,09.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß die Tabellen IV, V, VI und VII noch eine besondere Rubrik enthalten; darin sind die aus dem Gefäßfaktor berechneten Temperaturerhöhungen zu finden, welche zur Aufstellung der im theoretischen Teil verwendeten Kurven[1]) nötig waren.

Praktische Anwendung der Bromerhitzungsprobe bei Fetten und Oelen.

Das Verfahren der Bromerhitzungsprobe wurde nun einerseits an 17 reinen Fetten, bezw. Handelsmarken, durchgeführt, andererseits aber auch an einer ganzen Reihe von Gemischen dieser Oele mit anderen Oelen, bezw. mit indifferenten Stoffen, geprüft und in allen Fällen sind die erhaltenen Resultate sehr gute zu nennen.

Tabelle IX.

	Bromerhitzungszahl (Temperaturerhöhung)	Nach v. Hübl bestimmte Jodzahl	Aus der Bromerhitzungszahl berechnete Jodzahl
Mandelöl	11,1	96,40	96,57
Olivenöl	9,4	81,81	81,78
Olivenöl	9,8	84,93	85,26
Lebertran I	16,6	145,00	144,22
Lebertran II	16,8	146,30	146,16
Lebertran III	16,55	144,40	143,98
Lebertran IV	16,40	141,89	142,68
Lebertran V	17,40	151,60	151,38
Schweinefett	7,40	64,20	64,38
Kakaobutter	4,1	35,5	35,57
Sesamöl	12,6	109,6	109,62
Mohnöl	15,3	133,82	133,11
Mohnöl	15,1	130,52	131,37
Arachisöl	10,5	91,02	91,35
Rüböl	11,6	100,97	100,92
Ricinusöl	9,8	85,5	85,26
Butterfett	3,9	33,6	33,93

1) Siehe Seite 13.

Tabelle IX enthält die reinen Oele bezw. Fette, Tabelle X die Gemische; bei letzterer ist in der ersten Rubrik die genaue Zusammensetzung der Mischung angegeben, außerdem enthält sie noch zwei Fette des Handels, die allem Anscheine nach Gemische sind. Beide Tabellen enthalten ferner noch in der zweiten Spalte die Bromerhitzungszahl,

Tabelle X.

Gemische von		Bromerhitzungszahl (Temperaturerhöhung)	Nach v. Hübl bestimmte Jodzahl	Aus der Bromerhitzungszahl berechnete Jodzahl
Mandelöl Pfirsichkernöl	2,0 1,0	12,6	110,1	109,62
Mandelöl Mohnöl	1,0 1,0	13,2	114,4	114,84
Mandelöl flüssig. Paraffin	3,0 1,0	9,75	85,35	84,82
Mandelöl flüssig. Paraffin	1,2 2,0	3,95	34,89	34,36
Mandelöl flüssig. Paraffin	1,0 1,0	6,50	57,05	56,55
Leberthran Olivenöl	2,0 1,0	15,1	131,2	131,37
Leberthran flüssig. Paraffin	4,0 1,0	13,2	114,6	114,84
Leberthran flüssig. Paraffin	1,5 2,5	7,7	66,65	66,99
Leberthran flüssig. Paraffin	2,0 2,5	8,7	75,25	75,69
Leberthran Olivenöl flüssig. Paraffin	5,0 2,0 3,0	10,1	87,97	87,87
Schweinefett Weißes Wachs flüssig. Paraffin	20,0 3,0 7,0	4,4	38,33	38,28
Schweinefett Weißes Wachs Mohnöl	20,0 3,0 7,0	7,9	68,75	68,73
Schweinefett Weißes Wachs	9,0 1,0	6,5	57,10	56,55
Olivenöl flüssig. Paraffin	1,0 1,0	4,25	36,34	36,97
Olivenöl flüssig. Paraffin	1,0 3,0	2,30	20,56	20,01
Mohnöl Olivenöl	3,0 1,5	13,05	113,98	113,53
Mohnöl flüssig. Paraffin	6,0 1,0	11,90	102,89	103,53
Mohnöl flüssig. Paraffin	3,5 1,5	9,05	78,15	78,73
Ricinusöl Arachisöl	2,0 1,0	10,5	92,0	91,35
Kunstspeisefett	I	4,4	38,66	38,28
Kunstspeisefett	II	3,2	27,77	27,84

d. h. die Temperaturerhöhung; in der dritten Spalte ist die nach v. Hübl bestimmte Jodzahl und in der vierten endlich die aus der Bromerhitzungszahl berechnete Jodzahl aufgenommen.

Anwendung der Bromerhitzungsprobe bei anderen pharmazeutischen Präparaten.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie bei den Fetten und Oelen.[1]) Nur ergaben sich im Laufe derselben bei den einzelnen Produkten andere Löslichkeitsverhältnisse der zu untersuchenden Substanzen in Chloroform, Das Verhältnis ist in den Tabellen jedesmal angegeben. Ausgedehnt wurden die Untersuchungen auf

Copaivabalsam,
Lavendelöl
Terpentinöl,
Perubalsam.

1. Versuche mit Copaivabalsam und Lavendelöl.

Die nachstehenden Tabellen XI und XII enthalten die Untersuchungsresultate von Copaivabalsam bezw. Lavendelöl und von Mischungen dieser Produkte mit ihren hauptsächlichsten Verfälschungsmitteln.

Tabelle XI.

Copaivabalsam und Mischungen desselben mit seinen Verfälschungsmitteln.

Löslichkeitsverhältnis 0,5 auf 20 ccm Chloroform	Temperaturerhöhung		Mittlere Temperaturerhöhung
	I. Versuch	II. Versuch	
Balsam rein	15,0°	15,5°	15,25°
10% Gurjunbalsam	16,0°	16,0°	16,0°
10% Olivenöl	14,0°	14,5°	14,25°
10% Ricinusöl	14,5°	14,5°	14,5°
10% Kolophonium	15,0°	15,0°	15,0°
10% rekt. Terpentinöl	17,0°	17,0°	17,0°

1) Siehe Seite 18.

Tabelle XII.
Lavendelöl.

Löslichkeitsverhältnis 0,4 g auf 20 ccm Chloroform	Temperaturerhöhung		Mittlere Temperatur erhöhung
	I. Versuch	II. Versuch	
Lavendelöl rein	11,0°	11,0°	11,0°
Terpenfreies Lavendelöl	14,5°	15,0°	14,75°
Terpene aus Lavendelöl	19,5°	20,0°	19,75°
Lavendelöl mit 10% Cedernöl	11,5°	11,5°	11,5°
Lavendelöl mit 10% rekt. Terpentinöl	13,0°	13,5°	13,25°
Lavendelöl mit 10% Alkohol	10,0°	10,5°	10,25°

Bei einem Löslichkeitsverhältnis von 0,5 g Copaivabalsam in 20 ccm Chloroform betrug die Temperaturerhöhung 15,25°, bei Lavendelöl war sie bei einem Verhältnis von 0,4 g auf 20 ccm, 11,0°. In beiden Fällen ergaben sich bei den verfälschten Produkten von diesen Zahlen abweichende Temperaturerhöhungen. Aber leider bewegen sich diese Temperaturabweichungen nur in sehr engen Grenzen. So betrug z. B. die Maximalabweichung beim Copaivabalsam (mit 10% rektif. Terpentinöl) 1,75° und beim Lavendelöl (mit 10% rektif. Terpentinöl) 2,25°. Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche mit diesen Produkten nicht ausgeführt, da solche geringe Abweichungen nicht als analytische Daten benutzt werden können.

2. Versuche mit Terpentinöl.

Tabelle XIII.

Löslichkeitsverhältnis 0,4 g auf 20 ccm Chloroform	Temperaturerhöhung		Mittlere Temperatur-erhöhung.
	I. Versuch	II. Versuch	
Rechtsdrehendes Terpentinöl	0,7°	0,9°	0,8°
sogen. franz. Terpentinöl I	22,7°	23,3°	23,0°
„ „ „ II	23,0°	23,0°	23,0°
„ „ „ III	23,5°	23,5°	23,5°
„ „ „ IV	23,5°	23,6°	23,55°
„ „ „ V	23,7°	24,0°	23,85°
„ „ „ VI	23,4°	23,6°	23,5°
„ „ „ VII	23,3°	23,3°	23,3°
„ deutsches „ I	16,5°	16,5°	16,5°
„ „ „ II	17,7°	17,7°	17,7°
Rektifiziertes Terpentinöl	23,0°	23,2°	23,1°
Harzöl	13,5°	13,7°	13,6°
Ligroin	—0,8°	—0,9°	—0,85°
Petroleum	2,3°	2,3°	2,3°

Interessant waren die Resultate beim Terpentinöl. Von 10 Proben des Handels ergaben 9, welche linksdrehend waren, eine große Temperaturerhöhung, und zwar mit Ausnahme des sogen. deutschen Terpentinöles eine solche von 23,0° bis 23,85°; letzteres hatte eine Erhöhung von 16,5° bis 17,7°. Die zehnte Probe dagegen zeigte fast keine Temperaturerhöhung, sie betrug nämlich nur 0,8°. Bei näherer Untersuchung nun zeigte sich, daß dieses Terpentinöl rechtsdrehend war. Es läßt sich also mit Hilfe der Bromerhitzungsprobe aller Wahrscheinlichkeit nach leicht erkennen, ob ein rechts- oder linksdrehendes Oel vorliegt; aber Verfälschungen lassen sich infolgedessen nicht mit der Probe nachweisen, weil auch Mischungen von rechts- und linksdrehendem Oel im Handel vorkommen.

3. Versuche mit Perubalsam.

Der Perubalsam ist der Harzsaft der Rinde von Myroxylon Pereirae, einer vom nördlichen Südamerika bis Mexiko heimischen Papilionacee. Der Balsam steht sehr hoch im Werte, ist infolgedessen sehr vielen Verfälschungen ausgesetzt, und es wird sogar von kompetenter Seite behauptet, daß nach Europa überhaupt kein reiner Balsam gelange. Da also reine Vergleichspräparate nur sehr selten zu erlangen sind, und man deshalb auch keine Vergleiche anstellen kann, so bleibt nichts anderes übrig, als die Balsame darauf zu prüfen, ob sie den von dem Deutschen Arzneibuch gestellten Forderungen genügen. Diejenigen, welche diesen Bestimmungen entsprechen, müssen vorläufig als rein angenommen werden. Für die Untersuchungen wurden fünf verschiedene Perubalsame von den besten Handelsmarken, die aufzutreiben waren, genau geprüft und gleichzeitig die Bromerhitzungszahl davon festgestellt. Es ergab sich, daß nicht nur die Bromerhitzungszahlen wesentlich verschieden waren, sondern auch die andern analytischen Daten voneinander abwichen. Nur ein einziger entsprach voll und ganz den Anforderungen des Arzneibuches und zwar der mit der niedrigsten Bromerhitzungszahl von 1,70. Dieser wurde dann auch den weiteren Untersuchungen zu Grunde gelegt.

Tabelle XIV.

Perubalsam.

Löslichkeitsverhältnis 0,5 g auf 50 ccm Chloroform	Temperaturerhöhung		Mittlere Temperaturerhöhung
	I. Versuch	II. Versuch	
Perubalsam I	1,71°	1,69°	1,70°
„ „ II	1,90°	1,92°	1,91°
„ „ III	2,38°	2,40°	2,39°
„ „ IV	3,72°	3,68°	3,70°
„ „ V	3,94°	3,98°	3,96°

Tabelle XIV enthält die Temperaturerhöhungen, welche bei den fünf verschiedenen Perubalsamen festgestellt wurden.

Tabelle XV.

Verfälschungsmittel des Perubalsams.

Löslichkeitsverhältnis 0,5 g auf 50 ccm Chloroform	Temperaturerhöhung		Mittlere Temperaturerhöhung
	I. Versuch	II. Versuch	
Gurjunbalsam I	11,0°	11,0°	11,0°
„ „ II	12,0°	12,0°	12,0°
Ricinusöl	2,0°	1,96°	1,98°
Gewöhnl. Terpentin	9,0°	8,5°	8,75°
Lärchenterpentin	8,50°	8,50°	8,50°
Sandelöl	9,80°	10,20°	10,00°
Tolubalsam	3,50°	3,70°	3,60°
Copaivabalsam I	5,5°	5,5°	5,5°
„ „ II	7,5°	7,2°	7,35°
„ „ III	9,0°	9,0°	9,0°

In vorstehender Tabelle findet man die Resultate der Bromerhitzungsprobe mit den Verfälschungsmitteln des Perubalsams. Diese zeigen teilweise große Abweichungen von der Thermalzahl des Perubalsams, und gerade die Hauptverfälschungsmittel, wie Gurjunbalsam und Terpentin weisen wesentliche Differenzen auf.

Es wurden nun fünf- und zehnprozentige Mischungen dieser Verfälschungsmittel mit dem Perubalsam untersucht, und zwar wurde dabei jedesmal 20 ccm Lösung des Balsams in

Chloroform, im Verhältnis 10 g auf 100 ccm, zur Anwendung gebracht. Die hierbei erhaltenen Werte sind in Tabelle XVI zusammengestellt.

Tabelle XVI

Perubalsam mit einem Zusatz von (reiner Balsam hatte Temperaturerhöhung von 17°)	Die Temperaturerhöhung betrug bei einem Zusatz von		Der Unterschied der Temperaturerhöhung von reinem Balsam und dem mit einem Zusatz von	
	5%	10%	5%	10%
Gurjunbalsam	19,75°	22,75°	2,75°	5,75°
Sandelöl	19,50°	21,75°	2,50°	4,75°
Kolophonium	19,00°	20,00°	2,00°	3,00°
Gewöhnl. Terpentin	18,75°	21,50°	1,75°	4,50°
Lärchenterpentin	18,75°	20,25°	1,75°	3,25°
Styrax	17,85°	19,00°	0,85°	2,00°
Kopaivabalsam	18,00°	18,75°	1,00°	1,75°
Ricinusöl	17,75°	18,25°	0,75°	1,25°
Benzoë	—	18,25°	—	1,25°
Tolubalsam	17,0°	17,0°	0°	0°

Man sieht daraus, daß sich Verfälschungsmittel, wie Gurjunbalsam, Sandelöl, Kolophonium, gewöhnlicher und Lärchenterpentin in sicherer Weise nachweisen lassen. Auch noch beim Styrax, Kopaivabalsam, Ricinusöl und Benzoë wurden bei zehnprozentischer Mischung noch Erhöhungen erhalten, welche von denen des reinen Balsams um 1,25° bis 2,0° abwichen, sodaß sich auch diese Verfälschungsmittel bei der Bromerhitzungsprobe immer noch bemerkbar machten, wenn sie sich auch nicht mit so großer Sicherheit nachweisen ließen, wie die vorerwähnten Stoffe.

Ueber die Lebertranfettsäuren

I. Theoretischer Teil.

Die chemische Zusammensetzung der im Dorschlebertran vorkommenden Fettsäureglyceride ist eine sehr komplizierte. Wohl konnten Palmitin- und Stearinsäure isoliert werden, woraus man auf das Vorhandensein von Palmitin und Stearin schließen könnte, jedoch das durch Abkühlen aus Dorschtran erhaltene Produkt enthält nur sehr wenig Glyceride der obengenannten zwei Säuren, wofür auch seine ziemlich hohe Jodzahl, welche nach Lewkowitsch[1]) zwischen 94 und 102 schwankt, spricht. Außerdem kommen nach den Angaben mehrerer Autoren[2]) geringe Mengen von Glyceriden der Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Caprinsäure im Trane vor, so z. B. fand Allen[3]) die Reichertzahl von verschiedenen Dorschtranen zwischen 1,1 und 2,1. Salkowski und Steenbuch[4]) halten jedoch diese flüchtigen Fettsäuren für secundäre Produkte, welche beim Faulen der Lebern entstehen sollen. Tatsächlich sind auch die Medizinaldampföle frei von flüchtigen Säuren, während sich die letzteren bei dem älteren Fabrikationsverfahren immer in wechselnder Menge vorfanden.

Auch über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Dorschlebertrans ist man sich bis heute noch nicht im Klaren. Fahrion[5]) tritt für eine Säure C_{17} H_{32} O_2,

1) Lewkowitsch, techn. d. Fette u. Oele 1905 II 238
2) „ „ „ „ „ „ „ „ „
3) „ „ „ „ „ „ „ „ „
4) „ „ „ „ „ „ „ „ „
5) Chem. Zeit. 1893 521

von ihm Asellinsäure genannt, ein, während er Jecorinsäure nicht mit Sicherheit nachweisen konnte. Nach Heyerdahl[1]) bestehen die flüssigen Fettsäuren neben noch nicht identifizierten Säuren und etwa 4% Palmitinsäure aus 20% Jecoleinsäure und 20% Terapinsäure. Die Existenz der Jecoleinsäure schloß er aus dem Vorhandensein der Dihydrooxyjecoleinsäure, welche aus den Fettsäuren durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat erhalten werden kann, und das Vorkommen der Terapinsäure aus der Gegenwart des von ihm erhaltenen Oktobromids C_{17} H_{26} Br_8 O_2. Bull[2]) will Oelsäure, Gadoleinsäure C_{20} H_{38} O_2 und Erucasäure isoliert haben.

Zur Trennung der flüssigen Fettsäuren existieren schon verschiedene Methoden. Nach dem ersten Verfahren[3]) scheidet man die Fettsäuren ab, deren Natriumsalze in einem Gemisch von absolutem Aether mit wenig Alkohol löslich waren. Mittels fraktionierter Destillation mit Wasserdampf erhält man Säuren, deren Säure- und Jodzahl beinahe mit denen der Säuren C_{20} H_{30} O_2 und C_{23} H_{36} O_2 übereinstimmten. Einen besseren Weg bietet die Methode Bull's,[2]) welcher die Fettsäuremethylester in einem geeigneten Apparate einer fraktionierten Destillation bei ca. 10 mm Quecksilberdruck unterwirft. Derselbe Autor)[4] trennt ferner die flüssigen Lebertranfettsäuren durch fraktionierte Kristallisation ihrer Alkalisalze.

Der Gehalt an freien Fettsäuren soll bei gutem Dorschtran sehr gering sein; ebenso soll er im frischen Zustande keine hydroxylierten Säuren enthalten.

Sehr schwankend sind die Resultate[5]) über die bromierten Produkte von Dorschtran und seinen Fettsäuren. Hehner und Mitchell erhielten 56,23%, Walker und Warburton 33,7 bis 35,3%, Bull und Koch endlich 40 bis 47,1% bromierte Glyceride. Nach Hehner und Mitchell schied sich aus den flüssigen Fettsäuren des Dorschtranes ungefähr 18% eines Bromides ab. Walker und Warburton erhielten 29,8 bis 30,4% bromierte Fettsäuren, während Bull und Koch 35,4

1) Chem. Zeit. 1895 Rep. 375. Siehe auch Zeitschr. f. angew. Chem. XXIV 245.
2) Ber. 1906 3570
3) Benedikt-Ulzer, Anal. d. Fette u. Wachsarten 1908 906
4) Chem. Zeit. 1899 996
5) Benedikt-Ulzer, Anal. d. Fette u. Wachsarten 1908 908.

bis 39,4 % isolierten mit einem Bromgehalt von 71,85 %. Heyerdahl's Oktobromid hatte einen Bromgehalt von 70,90 %.

Nach diesen letzten Resultaten scheinen in den Bromiden der Fettsäuren aus Dorschlebertran Säuren der Reihe $C^n H_{2^n-6} O_2$ nicht enthalten zu sein. Dafür spricht zuerst einmal der hohe Bromgehalt und zweitens das verschiedene Verhalten dieser Bromverbindungen gegenüber denen der Linolensäure. Während nämlich Linolensäurehexabromid bei 175° schmilzt, bleibt ein Lebertranfettsäurebromid bis 200° anscheinend unverändert, um sich dann, ohne zu schmelzen, in eine schwarzbraune Masse zu verwandeln. Ein weiterer Unterschied zwischen den ungesättigten Fettsäuren der vegetabilischen Oele und denen des Tranes besteht ferner darin, daß letzterer nicht zu einer Haut eintrocknet.

Ein wichtiger Bestandteil des Dorschtranes ist das Cholesterin, welches mit einigen organischen Basen das sogenannte „Unverseifbare" bildet. Gautier und Mourges[1]) wiesen neben einigen flüchtigen Basen das nichtflüchtige Morrhuin und Asellin nach und schliesslich noch die stickstoffhaltige Morrhuinsäure. Nach Heyerdahl[2]) kommt auch Trimethylamin vor. Nach Salkowski[2]) gehört die färbende Substanz zu den Lipochromen. Außerdem wurden noch Magnesium, Natrium, Chlor, Jod, Schwefel, Phosphor in kleinen Mengen aufgefunden.

Von allen diesen bisher angegebenen im Lebertran vorkommenden Bestandteilen scheinen die ungesättigten Fettsäuren besonders wesentliche zu sein. Schon die von den verschiedenen Autoren gefundenen Mengen weisen auf ihre Bedeutung hin. Ich habe infolgedessen bei meinen weiteren Versuchen den Hauptwert auf die Erforschung gerade dieser Säuren gelegt. Die Ausscheidung von bromierten Fettsäuren ist, wie schon früher gezeigt wurde, nicht nur beim Lebertran beobachtet worden, sondern bei allen Fetten, welche bestimmte ungesättigte Fettsäuren enthalten. Ganz besonders ist dies auch bei dem Leinöl der Fall. Da sich nun solche Bromprodukte beim Leinöl besonders leicht im reinen Zustande herstellen lassen, wurden gewissermaßen als Voruntersuchungen, diese leichter zugänglichen bromierten

1) Compt. rend. 107 254, 626, 740
2) Benedikt-Ulzer: Anal. d. Fett- u. Wachsarten 1908 909

Leinölfettsäuren näher studiert, und zwar wurde die Untersuchung mit den freien, flüßigen Leinölfettsäuren durchgeführt. Durch Einwirken von Brom auf eine Lösung der Fettsäuren in Eisessig erhält man das schon von Hazura[1]) beschriebene Hexabromderivat. Es wurde nun versucht, diese hexabromierte Leinölfettsäure auf irgend eine Weise zu dehalogenisieren, um zu der zu gehörigen Fettsäure selbst zu gelangen. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang eine vollständige Entbromierung durch Kochen des Hexabromids mit Zink und Alkohol, und es wurde so eine Säure erhalten, welche im hohen Vakuum[2]) (Vakuum des grünen Kathodenlichtes) und 75 mm Steighöhe der Dämpfe bei 157° als farbloses Oel überdestillierte. Entsprechend der Jodzahl dieser Säure konnte es sich hier, wie ja auch anzunehmen war, nur um die Linolensäure handeln. Diese Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen stimmen denn auch mit denen von Erdmann & Bedford[3]) überein, welche unabhängig von mir zu derselben Zeit und ohne mein Wissen die gleichen Untersuchungen ausgeführt hatten. Ein weiteres Halogenprodukt dieser Linolensäure erhält man beim Versetzen der Chloroformlösung der Leinölfettsäuren mit Hübl'scher Jodlösung[4]) und nach längerem Stehenlassen der Mischung. Man erhält so sich leicht durch Umlösen reinigen lassende weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 95°, deren Analysenresultate auf die Formel $C_{18}\ H_{30}\ O_2\ (Cl\ J)_3$ schließen lassen. In ähnlicher Weise läßt sich auch das Glycerid der Trichlortrijodlinolensäure aus dem Leinöl selbst abscheiden. Schon nach einigen Tagen erhält man weiße Krystalle, welche nach Umlösen aus Chloroform den Schmelzpunkt 77° zeigten. Die Analysenergebnisse stimmen mit der Formel $C_3\ H_5\ (C_{18}\ H_{30}\ O_2\ [Cl\ J]_3)_3$ überein.

Nachdem die Dehalogenisierung der Linolensäure auf so einfache Weise gelungen war, ging ich dazu über, auf ähnliche Art die Lebertranfettsäuren zu bearbeiten. Zunächst wurden aus einem Lebertran, der in jeder Beziehung den Anforderungen des deutschen Arzneibuches entsprach, die flüssigen Fettsäuren hergestellt und diese nun der fraktionierten Destillation im hohen Vakuum unterworfen, um zu

1) Monatsh. f. Ch. 8, 268; siehe auch Chem. Zentr. 1899, I, 382
2) Siehe Seite 42
3) Ber. 1909, 1324
4) Siehe auch Ber. 1899, 387.

versuchen, ob man eventuell auf diesem Wege zu reinen Fettsäuren, insbesondere der Terapinsäure, gelangen konnte. Da einerseits bei ziemlich hoher Temperatur (bis 220) destilliert und andererseits möglichst bei einem Vakuum des grünen Kathodenlichtes[1]) (da sich diese Säuren bei höherem Druck sehr leicht zersetzen) gearbeitet werden mußte, war es unbedingt nötig, einen Apparat zusammenzustellen, der es möglich machte, ohne wesentliche Unterbrechung der Destillation, verschiedene Fraktionen auffangen zu können. Nach vielen Vorversuchen, welche teilweise auf den Erfahrungen Krafft's[2]) fußten, gelang es mir endlich, einen Vakuumapparat zu konstruieren, der allen Anforderungen entsprach. Die nähere Beschreibung des sehr komplizierten Apparates befindet sich im praktischen Teil[1]). Bei der Destillation wurden 2 feste und 5 flüssige Fraktionen erhalten, und die Fraktion, welche bei 215° überging, hatte die höchste Jodzahl von 263. Auch bei einer weiteren fraktionierten Destillation, speziell der Anteile mit den höchsten Jodzahlen, gelangte ich nicht zu Säuren mit Jodzahlen über 263. Die Terapinsäure, die aller Voraussicht nach die ungesättigte Säure des Lebertrans ist, würde die Jodzahl 387,4 haben, also bei weitem einen höheren Wert, als der, welcher bei der Destillation erreicht werden konnte. Es zeigte sich also somit, daß man auf diesem Wege nicht zur reinen Säure gelangen konnte, aber immerhin war das Ergebnis der Destillation von großem Interesse, als es einen Einblick in die Zusammensetzung der flüssigen Lebertranfettsäuren gestattete. Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die Jodzahlen der einzelnen Fraktionen im steten Steigen begriffen, und auch die Refraktometerzahlen nehmen immer zu (von 41,43 bis 85,17). Die Schmelzpunkte steigen zunächst, dann fallen sie, bis sie mit der Fraktion 170° den niedrigsten Punkt von 4° erreicht haben, worauf sie wieder stetig steigen. Die Erstarrungspunkte entsprechen den zugehörigen Schmelzpunkten.

Um den Einfluß des Luftsauerstoffs auf Lebertran zu studieren, wurden die Acetylzahlen der Lebertranfettsäuren

---

1) Siehe Seite 42
2) Ber. 1904, 95

bestimmt. Angeregt wurden die Versuche durch die Beobachtungen Heyerdahl's[1]), welcher konstatierte, daß der Luftsauerstoff einen großen Einfluß auf den Lebertran hat, und es war für mich deshalb sehr wichtig zu wissen, ob diese Einwirkung so intensiv ist, daß ich bei meinen weiteren Versuchen genötigt worden wäre, womöglich bei Luftabschluß zu arbeiten. Der zur Untersuchung verwendete Tran enthielt, wie aus der Acetylzahl 51,33 ersichtlich, schon Oxysäuren. Die Acetylzahl der nach eintägigem Schütteln mit Luft erhaltenen Fettsäuren stieg auf 55, 42, und nach viertägigem Schütteln fand ich die Acetylzahl 60,77. Es machte sich, wie aus den Zahlen ersichtlich, unter den gegebenen Verhältnissen wohl ein Einfluß bemerkbar. Aber dieser Einfluß des Luftsauerstoffs ist nicht so wesentlich, daß er eine besondere Arbeitsweise für die weiteren Versuche bedingt hätte, und insbesondere zeigen orientierende Versuche, daß Lebertran und Lebertranfettsäuren in gefüllten, gut verschlossenen Flaschen unter normalen Verhältnissen aufbewahrt, praktisch nicht beeinflußt wurden.

Da, wie schon hervorgehoben wurde, die Bromverbindungen die am leichtesten rein herstellbaren Derivate der ungesättigten Fettsäuren sind, wurde zunächst das schon von Heyerdahl[1]) beschriebene Oktobromid der Terapinsäure hergestellt und näher untersucht. Die Bromanalyse stimmt mit der Formel $C_{17}H_{26}Br_8O_2$ überein. Dieser Stoff zeigte die schon von Heyerdahl beobachteten Eigenschaften. Insbesondere charakterisiert er sich durch seine Un- bezw. Schwerlöslichkeit in den meisten bekannteren, organischen Lösungsmitteln und dann auch durch seine Beständigkeit gegen chemische Agentien. Alle Versuche, zu einem ähnlichen Dehalogenisationsprodukt, wie bei dem Linolensäurehexabromid, zu kommen, gelangen hier nicht.

Um nun dennoch weitere Eigenschaften der Terapinsäure kennen zu lernen, wurde versucht, zu anderen Halogenderivaten dieser Säure zu gelangen. Ein Chlorprodukt konnte direkt nicht erhalten werden, da die Einwirkung des Chlors sich schwer regulieren ließ. Es fand bei den Chlorierungsverfahren immer gleich Substitution statt, und die dadurch entstehenden Gemische waren schwer zu trennen.

1) Chem. Zeit. 1895 Rep. 375.

Dagegen gelang die Herstellung eines Chlorjodproduktes[1]) der Terapinsäure, nämlich der Tetrachlortetrajodterapinsäure, welche beim Versetzen einer Lösung von Lebertranfettsäuren in Chloroform mit überschüssiger Hübl'scher Jodlösung erhalten wurde. Sie stellt einen, nach dem Waschen mit Alkohol, weißen Stoff dar, welcher sich bei 140° unter Jodabscheidung zersetzt und dessen Analysenwerte auf die Formel C_{17} H_{26} O_3 (Cl J)$_4$ stimmen. Dieser Stoff hat auch den großen Vorteil, daß er sich relativ leicht in das Chlor- und das Chlorbromderivat der Terapinsäure überführen läßt.

Auch ließ sich die Chlorjodverbindung dehalogenisieren. Allerdings war dieser Prozeß nicht so einfach durchzuführen wie bei dem Linolensäurehexabromid. Bei Anwendung jenes Verfahrens wurde das Chlorjodprodukt in keiner Weise angegriffen. Die Enthalogenisierung gelang erst beim Kochen mit Eisessig und Zink. Das erhaltene Produkt hatte eine Jodzahl von 264,5. Es kann also nicht die erwartete Terapinsäure mit der Jodzahl 387,4 vorliegen, wohl aber stimmt die Jodzahl mit einer Säure überein, in welcher nur drei Doppelbindungen anzunehmen wären, und welche die Jodzahl von 288,3 hätte. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen, die hierbei keinen Ausschlag geben können, stehen in der Mitte von beiden. Da ich Zink und Eisessig verwendete, so ist es nicht unmöglich, daß bei dem Dehalogenisierungsprozeß auch eine Wasserstoffanlagerung stattgefunden hat.

Aus dem Lebertran selbst wurde ein Glycerid der vorerwähnten Chlorjodverbindung isoliert, das insofern wertvoll war, als es mich zu der am Schlusse angeführten Wertbestimmung führte.

Beim Ueberleiten von Chlor über die Chlorjodverbindung erhielt man das Oktochlorid der Terapinsäure als bei 62° schmelzende, weiße Krystalle, deren analytische Zusammensetzung der Formel C_{17} H_{26} O_2 Cl_8 sehr nahe kommt. Auch gelang es mir das Kaliumsalz dieses Oktochlorids als weißes, krystallinisches Pulver zu erhalten.

Schloß man endlich das Chlorjodprodukt mit überschüssigem Brom bei 100° einen Tag lang in ein Bombenrohr

1) Siehe auch Berichte 1899, 387.

ein, so resultierte ein bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 150° C. Die Analysenwerte stimmten auf die Formel C_{17} H_{36} O_2 (Cl Br)$_4$.

Zum Schlusse wurde auf Grund der Beobachtung, daß sich die Chlorjodverbindung des Lebertrans ziemlich schnell und fast quantitativ abscheidet, versucht, mit Hilfe der Menge des abgeschiedenen Chlorjodproduktes speziell eine Prüfungsmethode zu gründen auf solche Beimischungen, die an sich die Jodzahl erhöhen, bezw. bei welchen durch das Zumischen die Jodzahl des Lebertrans nicht verändert wird. Nach längeren Versuchen gelang es dann auch, eine Methode zu erhalten, welche speziell an Mischungen von Lebertran und Leinöl durchprobiert wurde, und welche sehr befriedigende Resultate ergab, so daß man die Methode, welche im praktischen Teil näher ausgeführt ist, wohl als brauchbar bezeichnen darf.

II. Praktischer Teil.

Versuche mit Leinölfettsäuren und Leinöl.

Leinölfettsäuren.

100 g Leinöl wurden mit 1 Liter alkoholischer Kalilauge (30 g Kaliumhydroxyd auf 1 Liter 95 %igen Alkohol) verseift, worauf aus der Seifenlösung die Fettsäuren mittels verdünnter Salzsäure abgeschieden wurden. Die abgehobene Oelschicht wurde dann zur Abscheidung der festen Fettsäuren ca. 12 Stunden in den Eisschrank gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit konnten dann die flüssigen von den festen Fettsäuren durch Filtration getrennt werden. Die flüssigen Fettsäuren hatten eine Jodzahl von 179,0.

Linolensäurehexabromid.

$C_{18}\ H_{30}\ Br_6\ O_2$

Zu einer Lösung der so erhaltenen rohen Leinölfettsäuren in Eisessig (auf 50 g Fettsäuren 50 ccm Eisessig) wurde unter Kühlung mit Eis Brom in kleineren Portionen bis zur bleibenden Rötung (bei Anwendung von 50 g Fettsäuren brauchte ich bis zu diesem Punkte etwa 22 ccm Brom) zugesetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurde dann das Reaktionsprodukt mit Aether gut durchgeschüttelt, auf einem Flanellfilter gesammelt und auf Tonteller gestrichen. Dieses Rohprodukt wurde wiederholt mit ca. 60° warmem Essigäther durch Durchschütteln gewaschen, bis es schneeweiß war und den Schmelzpunkt von 180—181° zeigte.

Bromanalyse:

0,1316 g Substanz gaben 0,1956 g Ag Br

Gefunden	Berechnet für C_{18} H_{30} Br_6 O_2 (M=758)
%	
63,25	63,29

Linolensäure.

C_{18} H_{30} O_2

10 g feingepulvertes Hexabromid wurden mit 25 g gespaltenem Zink und 150 ccm 95%igem Alkohol etwa 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Alhokols wurde die vom Zink abfiltrierte, klare Lösung mit warmer Schwefelsäure durchgeschüttelt und darauf das abgeschiedene Oel von der sauren Flüssigkeit getrennt. Nach Verseifen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt man die Kaliseife abermals mit verdünnter Schwefelsäure, nimmt dann die Säure nach Abtrennen im Scheidetrichter mit Aether auf und trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Aethers wurde das braune Oel im hohen Vakuum[1]) bei 75 mm Steighöhe der Dämpfe destilliert, wobei die Linolensäure als fast farbloses Oel bei 157° überging.

Jodzahlbestimmung

0,1023 g Substanz

50 ccm Hübl'sche Jodlösung = 80,75 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat-
zurücktitriert = 60,18 „ „ „ [lösung

Jodzahl gefunden: 255,3

Theoretische Jodzahl: 273,8

Trichlortrijodlinolensäure.

C_{18} H_{30} $(Cl\ J)_3$ O_2

10 g der rohen Leinölfettsäuren wurden in 175 ccm Chloroform gelöst und 950 ccm Hübl'sche Jodlösung zugesetzt. Man läßt nun unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Tage im Dunkeln stehen, nach welcher Zeit man von der braunen Flüssigkeit etwa ein Drittel im Vakuum abdestilliert. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank fällt nun das

1) Siehe Seite 42.

Reaktionsprodukt aus. Zwecks Reinigung löste ich dieses erste Produkt mehrmals in Chloroform und erhielt dann, nach Abdestillieren von einem Teil des Lösungsmittels im Vakuum, weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 95°, die in Alkohol und Chloroform löslich waren.

Analyse:

0,2375 g Substanz gaben 0,2506 g CO_2 und 0,0773 g H_2O
0,1276 g „ „ 0,1892 g Halogensilber, woraus 0,1432 g Ag Cl entstanden.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{30}(ClJ)_3O_2$ ($M = 765{,}38$)
%	%
C 28,78	28,22
H 3,64	3,95
J 50,05	49,75
Cl 13,76	13,90

Glycerid der Trichlortrijodlinolensäure.

$C_3H_5(C_{18}H_{30}[ClJ]_3O_2)_3$

Zu einer Lösung von 10 g Leinöl in 300 ccm Chloroform wurden 850 ccm Hübl'sche Jodlösung hinzugefügt. Nach ca. 8-tägigem Stehen fiel ein weißes Produkt aus. Zur Reinigung wurde es in Chloroform gelöst und hierauf die Lösung mit Alkohol gefällt. Die so erhaltenen weißen Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 77° und waren in Chloroform löslich, in Alkohol schwer löslich.

Analyse:

0,1459 g Substanz gaben 0,1584 g CO_2 und 0,056 g H_2O
0,1870 g „ „ 0,2676 g Halogensilber, woraus 0,2024 g Ag Cl entstanden.

Gefunden	Berechnet für $C_3H_5(C_{18}H_{30}[ClJ]_3O_2)_3$ ($M = 2334{,}1$)
%	%
C 29,6	29,30
H 4,26	3,97
J 48,42	48,94
Cl 13,24	13,67

Versuche mit Lebertranfettsäuren und Lebertran.

Als Untersuchungsmaterial diente mir ein Tran, der folgende Konstanten aufwies.

Jodzahl	145,6
Verseifungszahl	192,5
Reichert-Meißl'sche Zahl	0,71
Polenske-Zahl	0,85
Refraktometerzahl (40°)	69,55

Lebertranfettsäuren.

Die flüssigen Lebertranfettsäuren wurden in genau derselben Weise erhalten, wie die flüssigen Fettsäuren des Leinöls. Ihre Konstanten waren:

Jodzahl	171,15
Verseifungszahl	176,90
Reichert-Meißl'sche Zahl	0,66
Polenske-Zahl	0,72
Refraktometerzahl (40°)	50,53

Destillation der flüssigen Lebertranfettsäuren im hohen Vakuum.

Der von mir zur fraktionierten Vakuumdestillation verwendete Apparat ist in der am Schlusse der Arbeit angefügten Skizze dargestellt. Es sind daran folgende durch Glasröhren (ohne Gummiverbindung) vereinigte Teile zu unterscheiden. Der Destillationskolben A, der ein seitliches Einfüllrohr a besitzt, und an den der Fraktionieraufsatz B angeschmolzen ist; die hohlen Glaskugeln b, c, d haben den Zweck, etwa emporspritzende Säure zurückzuhalten. Als zweckmäßig hat sich ferner das Anbringen einer ringförmigen Rinne e unterhalb des Ausflußrohres erwiesen, um die sich oben kondensierende Flüssigkeit leichter zum Ausfluß zu bringen. Durch die Quecksilberdichtung f führt der Thermometer C. Das Abflußrohr D mit dem helmartigen Ansatz g stellt die Verbindung mit der Vorlage E her. Diese besteht im wesentlichen aus einem Erlenmeyerkolben, an welchen unten mehrere Glaskölbchen mit ziemlich langem Hals (in der Skizze als h, i, k bezeichnet) angeblasen sind. Oben hat

der Kolben die becherförmige Ausbuchtung l, welche, nachdem der genau auf den Erlenmeyerkolben eingeschliffene Helm g angesetzt ist, zur Aufnahme des Quecksilbers dient. Das Abflußrohr, welches bei m noch ein Luftloch besitzt, ist unten so gebogen, daß das abfließende Destillat bequem in die einzelnen Sammelkölbchen fließen kann. Diese Vorlage hat den großen Vorteil, daß die fraktionierte Destillation ohne wesentliche Unterbrechung durch eine einfache Drehung des Abflußrohres durchzuführen ist. Das seitliche Rohr n verbindet die Vorlage mit dem übrigen Apparat, an welchem noch folgende Teile kurz zu erwähnen wären. Das Kölbchen F, zur Aufnahme von Holzkohle bestimmt, das Manometer G, die Kathodenröhre H, welche ich deshalb einschaltete, um jederzeit die Größe des Vakuums kontrollieren zu können, und die beiden Glashähne $J_1 \times J_2$. Dieser zuletzt beschriebene Teil des Apparates ist sowohl mit der Vorlage E wie mit der Quecksilberluftpumpe K unter Quecksilberverschluß bei o und p verbunden.

Eine Destillation gestaltet sich nun folgendermaßen:

Zunächst wird die zu destillierende Substanz mit einigen Siedesteinchen durch das Einfüllrohr in den Destillationskolben gebracht, worauf man das Einfüllrohr zuschmilzt. Hierauf wird der ganze Apparat bei geöffneten Hähnen J_1 und J_2 evakuiert. Nun wird J_1 geschlossen und durch J_2 trockene Kohlensäure in den Apparat eingelassen, welche man dann wieder mit der Wasserstrahlpumpe absaugt. Diese Operation des Auspumpens und Füllens mit Kohlensäure wiederholt man zwei- bis dreimal. Inzwischen hat man das Kölbchen F und die Kathodenröhre H durch eine Kältemischung abgekühlt, verschließt, sobald mit der Wasserstrahlpumpe kein größeres Vakuum mehr erreicht werden kann, J_2 und evakuiert zum Schlusse nach Oeffnen von J_1 mit der Quecksilberluftpumpe. Schon nach kurzer Zeit beträgt der Druck weniger als $^1/_{1000}$ mm.

Nach beendeter Destillation werden die Sammelkölbchen, nachdem die einzelnen Fraktionen bezeichnet, im Vakuum abgeschmolzen.

Bei unablesbarem Druck und ca. 150 mm Steighöhe der Dämpfe wurde die Destillation vorgenommen. Das Resultat ist in nachfolgender Tabelle festgelegt.

Fraktion	Konsistenz	Jodzahl	Refraktometerzahl 40°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
130 —140°	fest	104,0	41,43	20,5	16,0
bis 155°	„	125,89	46,12	24,5	19,5
„ 160°	flüssig	175,77	57,80	12,0	10,0
„ 170°	„	214,06	68,86	4,0	3,2
„ 210°	„	246,50	74,69	8,8	8,0
„ 215°	„	263,0	83,19	12,8	12,1
„ 220°	„	243,27	85,17	13,6	10,8

Einwirkung von Luft auf flüssige Lebertranfettsäuren.

Um festzustellen, wie weit der Luftsauerstoff auf Lebertranfettsäuren einwirkt und dieselben in Oxysäuren umwandelt, wurde die Acetylzahl an verschiedenen Lebertranfettsäuren bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 30 g Fettsäuren 1 Stunde lang am Rückflußkühler mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid in ganz schwachem Sieden erhalten und die entstandene Mischung dann 3 mal mit etwa 500 ccm Wasser gekocht, bis alle Essigsäure entfernt war. An den acetylierten, durch ein trockenes Filter filtrierten Fettsäuren, wurde dann in genau der gleichen Weise, wie bei der Säure- und Aetherzahl eines Fettes, die „Acetylsäurezahl“ und die „Acetylzahl“ bestimmt, wobei man etwa 3 g in Anwendung nahm. Frisch bereitete Lebertransäuren hatten eine Acetylsäurezahl von 146,42 und eine Acetylzahl von 51,33. Schon nach eintägigem Schütteln mit Luft ging die Acetylsäurezahl auf 135,45 herunter, während die Acetylzahl auf 55,42 stieg. Nach etwa 4tägigem Schütteln wurde eine Acetylsäurezahl von 125,85 und eine Acetylzahl von 60,77 gefunden.

Einwirken der Halogene auf flüssige Lebertranfettsäuren.

Oktobromid der Terapinsäure.

$C_{17}\ H_{26}\ Br_8\ O_2$

Das Rohprodukt wurde unter Anwendung derselben Mengen in genau der gleichen Weise wie das Linolensäurehexabromid erhalten. Dieses Rohprodukt wurde solange mit warmem Essigäther behandelt, bis es vollständig weiß war. Der so hergestellte weiße Körper wurde bei 150° braun und bei 200° schwarz ohne zu schmelzen.

Bromanalyse:

0,1499 g Substanz gaben 0,2515 g Ag Br

Gefunden	Berechnet für C_{17} H_{26} Br_3 O_2 (M-901,88)
%	%
71,40	70,93

Chlorjodprodukt der Terapinsäure.

C_{17} H_{26} O_4 $(Cl\,J)_4$

Tetrachlortetrajodterapinsäure.

20 g der rohen Lebertranfettsäuren wurden in 300 ccm Chloroform gelöst und nach Zusatz von ca. 1500 ccm Hüblscher Jodlösung mehrere Tage stehen gelassen. Das nach dem Abfiltrieren mit absolutem Alkokol gewaschene weiße Produkt zersetzt sich bei 140° unter Jodabscheidung und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln un- bezw. schwerlöslich.

Analyse:

0,1338 g Substanz gaben 0,1100 g CO_2 und 0,0364 g H_2O

0,1624 g „ „ 0,2636 g Halogensilber, woraus 0,1990 g Ag Cl entstand.

Gefunden %	Berechnet für C_{17} H_{26} O_2 $(Cl\,J)_4$ [M = 911,88] = %
C 22,42	22,37
H 3,04	2,87
J 55,23	55,69
Cl 14,86	15,55

Wie bei der Linolensäure wurde auch hier versucht, das Clycerid der Tetrachlortetrajodterapinsäure zu erhalten. Ich gelangte denn auch nach derselben Weise zu einem Produkt, das bei 145° braun wurde, bei 180° erweichte und endlich bei ca. 190° unter Gasentwickelung schmolz. In Chloroform und Aether war es leicht, in Alkohol und Essigäther aber schwerer löslich. Der Chlor- und Jodgehalt dieses Stoffes stimmte jedoch nicht mit dem für das Glycerid der vorerwähnten Säure theoretisch berechneten Gehalt an Chlor und Jod überein. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch dieses Glycerides mit noch anderen Glyceriden vor, welche sich durch die verhältnismäßig leichte Löslichkeit des Stoffes in allen möglichen Lösungsmitteln nicht trennen ließen.

Beim Kochen mit Eisessig und Zink wurde auf folgende Weise ein

Dehalogenisationsprodukt der Tetrachlortetrajodterapinsäure

erhalten.

5 g der Chlorjodverbindung wurden mit 10 g gespaltetem Zink und ca. 50 ccm Eisessig zwei bis drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das vom Zink befreite, klare Filtrat wurde in ausgekochtes Wasser gegossen, worauf man den Eisessig mit Soda neutralisierte. Das hierbei abgeschiedene braune Oel wurde mit wasserfreiem Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers wurde das Oel durch Destillation im hohen Vakuum gereinigt. Bei unablesbarem Druck und 75 mm Steighöhe der Dämpfe ging bei 154° ein fast farbloses Destillat über.

Jodzahlbestimmung:

0,2254 g Substanz.

50 ccm Hübl'sche Jodlösung = 69,60 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung

Zurücktitriert = 22,66 „ „

Gefundene Jodzahl: 264,5

Ich hoffte durch dieses Dehalogenisieren die Säure C_{17} H_{26} O_2 (Jodzahl: 387,4) zu erhalten, was aber, wie aus der viel zu niedrig gefundenen Jodzahl: 264,5 ersichtlich ist, nicht gelang. Wohl aber stimmt die gefundene Jodzahl mit der einer hydrierten Säure: C_{17} H_{28} O_2 (Jodzahl: 288,3) ganz gut überein.

Analyse:

0,1012 g Substanz gaben 0,2883 g CO_2 und 0,0941 g H_2O

Gefunden:	Berechnet für:	
%	I) C_{17} H_{26} O_2 (M = 262,2);	II) C_{17} H_{28} O_2 (M = 264,2)
	%	%
C 77,67	77,80	77,21
H 10,40	9,99	10,68

Oktochlorid der Terapinsäure.

C_{17} H_{26} O_2 Cl_8

Tetrochlortetrajodterapinsäure wurde in einem Glasrohr ausgebreitet und darüber trockenes Chlorgas bei einer Temperatur von etwa 50° geleitet; hierbei schmolz das Pro-

dukt zu einer braunen, harzartigen Masse zusammen. Nach zehnstündigem Ueberleiten wurde das Reaktionsprodukt in Chloroform gelöst und mit Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit krystallisierten farblose Krystalle aus vom Schmelzpunkt 62°, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerer löslich und in Chloroform leicht löslich waren.

Analyse:

0,1132 g Substanz gaben 0,1541 g CO_2 und 0,0499 g H_2O
0,0958 g „ „ 0,2022 g Ag Cl.

Gefunden:		Berechnet für: C_{17} H_{26} O_2 Cl_8 (M = 545,8)
	%	%
C	37,13	37,38
H	4,93	4,80
Cl	52,18	51,96

Oktochlorterapinsaures Kalium.

Versetzt man die alkoholische Lösung von Terapinsäureoktochlorid mit alkoholischer Kalilauge und läßt vorsichtig bei ca. 25° verdunsten, so scheidet sich ein weißes krystallinisches Pulver aus, welches sich beim Erwärmen bräunt und schmierig wird.

Analyse:

0,1255 g Substanz gaben 0,0174 g K_2SO_4

Gefunden:		Berechnet für C_{17} H_{25} Cl_8 O_2 K (M = 583,8)
	%	%
K	6,23	6,70

Chlorbromprodukt der Terapinsäure.

C_{17} H_{26} O_2 (Cl Br)$_4$.

Tetrachlortetrabromterapinsäure.

Tetrachlortetrajodterpentinsäure wurde in einem Einflußrohr einen Tag lang bei 100° mit überschüssigem Brom erhitzt. Aus der entstandenen Lösung wurde nun der Ueberschuß von Brom auf dem Wasserbade verjagt, wobei ein schmieriger Rückstand blieb. Dieser wurde in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung das Rohprodukt mittels Wassers ausgefällt. Man wusch nun so lange mit Wasser, bis letzteres nicht mehr gefärbt ward. Zwecks Reinigung wurde dieses erste Produkt in Essigäther gelöst und nochmals mit Wasser gefällt. Das so erhaltene bräunlichgelbe, krystallinische Pulver war in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln wie Chloroform, Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefel-

kohlenstoff leicht löslich und hatte einen Schmelzpunkt von 150° C.

Analyse:

0,1452 g Substanz gaben 0,2610 g Halogensilber
0,2254 g Ag Cl

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{26}O_2(Cl\,Br)_4$ (M = 723,8)
	%	%
Cl	18,90	19,55
Br	44,04	44,19

Benutzung des Tetrachlortetrajodterapinsäureglycerides für die Beurteilung von Lebertran.

Wie schon bei der Beschreibung des Tetrachlortetrajodterapinsäureglycerides hervorgehoben wurde, scheidet sich dieses Produkt bei längerem Stehen des mit Hübl'scher Jodlösung behandelten Lebertrans aus. Bei der Prüfung einer großen Anzahl von verschiedenen Sorten Lebertran zeigte sich erstens einmal, daß die Mengen des ausgeschiedenen Chlorjodglycerides gar nicht miteinander übereinstimmten, und daß sie zweitens in keiner Beziehung zu den Jodzahlen der betreffenden Lebertrane standen. Um nun diese Verhältnisse näher prüfen zu können, wurde eine gute Lebertransorte mit verschiedenen Mengen Leinöl versetzt, worauf sowohl die Mengen des ausgeschiedenen Glycerides, wie die Jodzahlen bestimmt wurden. Für die Bestimmung des Glycerides bewährte sich folgende Methode:

Zu einer Lösung von 5 g Lebertran in 200 ccm Chloroform werden 400 ccm Hübl'scher Jodlösung hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Produkt in ein gewogenes Allihn'sches Röhrchen abfiltriert und die Röhrchen nach wiederholtem Auswaschen mit Chloroform Alkohol und Aether bei 65° getrocknet. Die beifolgende Tabelle enthält in der ersten Rubrik einerseits einen reinen Lebertran, andererseits drei andere mit einem Zusatz von 10%, 30% und 40% Leinöl. In der zweiten Spalte ist die Menge der erhaltenen Chlorjodverbindung festgelegt, während die letzte Rubrik die Jodzahlen der betreffenden Lebertrane enthält.

Oel	Menge der erhaltenen Chlorjodverbindung	Jodzahl
Reiner Lebertran	0,1038 g	147,1
Lebertran + 10% Leinöl	0,0927 g	149,4
„ + 30 „ „	0,0715 g	150,1
„ + 40 „ „	0,0563 g	153,0

Die Resultate zeigen, daß, obwohl die Jodzahlen steigen, im Verhältnis einer dem Zusatz von Leinöl entsprechenden Verdünnung die Menge des abgeschiedenen Chlorjodproduktes aber fällt. Da nun diese Bestimmungsmethode der Chlorjodverbindung durchaus nicht viel schwerer wie eine Jodzahl auszuführen ist, so dürfte sie immerhin von Wert sein und unter Umständen die Jodzahlbestimmung überflüssig machen.

Schluss und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Untersuchungen über die Bromerhitzungszahl:

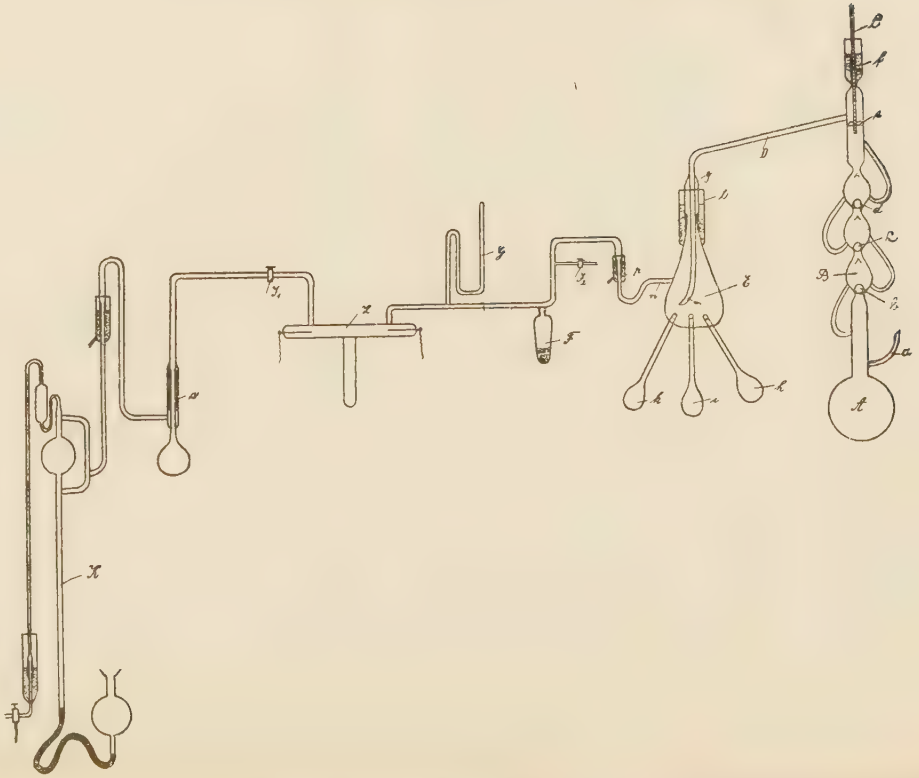
1. Die von Hehner und Mitchel angegebene Arbeitsweise zur Bestimmung der Bromerhitzungszahl läßt sich nicht auf trocknende Oele anwenden.
2. Von den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln ergaben Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Dichloräthylen, Trichloräthylen, Chloroform mit Brom die geringste Temperaturerhöhung (0,12—0,29) bezw. Temperaturerniedrigung (0,12—0,36).
3. Aehnlich wie bei der Jodzahlbestimmung richtet sich auch bei der Bromerhitzungszahl die anzuwendende Menge nach der Art des Fettes.
4. Für die Ausführung der Bromerhitzungszahl wurde ein einfacher und praktischer Apparat hergestellt.
5. Die Bromerhitzungszahl läßt sich mit Vorteil zur Prüfung des Perubalsams auf seine Reinheit verwenden.

II. Die anläßlich der im I. Teil der Arbeit über die Bestimmung der Bromerhitzungszahl vorgenommenen Versuche führten zu speziellen Untersuchungen der ungesättigten Fettsäuren im Lebertran.

1. Bei der Dehalogenisierung des Hexabromids der Leinölsäure wurde die Linolensäure erhalten und somit gelangte ich zur gleichen Zeit und unabhängig von diesen zu denselben Resultaten wie Erdmann und Bedford. Ferner gelang es, aus den Leinölfettsäuren die Trichlortrijodlinolensäure zu isolieren und aus dem Leinöl selbst das dieser Säure entsprechende Glycerid.

2. Die Lebertranfettsäuren wurden der fraktionierten Destillation im hohen Vakuum unterworfen und die einzelnen Fraktionen näher untersucht. Für die Destillation wurde ein besonderer Apparat konstruiert.
3. Die Einwirkung von Luftsauerstoff auf Lebertran und seine Fettsäuren ist nicht so wesentlich, als er bei sachgemäßer Aufbewahrung des Oeles bezw. der Säuren in Betracht kommen könnte.
4. Aus Lebertranfettsäuren wurde das Oktobromid der Terapinsäure erhalten und näher beschrieben.
5. Ferner wurde aus Lebertranfettsäuren die Tetrachlortetrajodterapinsäure isoliert und aus dem Lebertrane selbst das entsprechende Glycerid. Die Tetrachlortetrajodterapinsäure diente als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Oktochlorids der Terapinsäure bezw. der Tetrachlortetrabromterapinsäure. Durch Dehalogenisieren wurde ein Stoff erhalten, der wahrscheinlich die Formel C_{17} H_{28} O_2 besitzt.
6. Mit Hilfe des sich unter bestimmten Bedingungen ausscheidenden Chlorjodproduktes wurde eine Prüfungsmethode des Lebertrans ausgearbeitet.

Skizze des Vakuumdestillationsapparat.



Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Ueber die Bromerhitzungszahl.

Theoretischer Teil 6
Praktischer Teil 16
Bestimmung der Bromerhitzungszahl nach Hehner und Mitchel 16
Apparat und Arbeitsweise für die Bromerhitzungszahl . . . 17
Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln 19
Versuche mit verschiedenen Mengen Oel 21
Praktische Anwendung der Bromerhitzungsprobe bei Fetten und Oelen 24
Anwendung der Bromerhitzungsprobe bei Perubalsam, Copaivabalsam, Lavendelöl und Terpentinöl 26

II. Ueber Lebertranfettsäuren.

Theoretischer Teil 31
Praktischer Teil 39
Leinölfettsäuren 39
Linolensäurehexabromid 39
Linolensäure 40
Trichlortrijodlinolensäure 40
Glycerid der Trichlortrijodlinolensäure 41
Lebertranfettsäuren 42
Destillation der flüssigen Lebertranfettsäuren im hohen Vakuum 42
Einwirken von Luft auf flüssige Lebertranfettsäuren 44
Oktobromid der Terapinsäure 44
Tetrachlortetrajodterapinsäure 45
Glycerid der Tetrachlortetrajodterapinsäure 45
Dehalogenisationsprodukt der Tetrachlortetrajodterapinsäure . . 46
Oktochlorid der Terapinsäure 46
Oktochlorterapinsaures Kali 47
Tetrachlortetrabromterapinsäure 47
Benutzung des Tetrachlortetrajodterapinsäureglycerides für die Beurteilung von Lebertran 48
Schluß und Zusammenfassung 50

Lebenslauf.

Am 3. Dezember 1882 wurde ich, Eugen Rheinberger, in Bergzabern, Rheinpfalz, als Sohn des jetzigen Amtsgerichtsdirektors Eugen Rheinberger, geboren. Ich besuchte die Volksschulen zu Kaiserslautern und Frankenthal, das Progymnasium Frankenthal und das Gymnasium Kaiserslautern, welch' letztere Anstalt ich mit Obersecundareife verlies, um mich dann der Pharmazie zuzuwenden. Der vorgeschriebenen Lehrzeit genügte ich in Kaiserslautern und konditionierte nach bestandener Vorprüfung je 1 Jahr in Apotheken zu Schwerin i. M. und Dresden.

Vom Wintersemester 1904/05 bis Wintersemester 1908/09 war ich an der Universität München immatrikuliert. Im Wintersemester 1906/07 bestand ich die pharmarzentische Staatsprüfung worauf ich mich dem Studium der Nahrungsmittelchemie widmete. Nach Absolvierung der Verbandsprüfung und der Ergänzungsprüfung in Mineralogie bestand ich Ende Wintersemester 1908/09 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker.

Vom 1. März 1908 bis Oktober 1909 war ich als Assistent am Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität München tätig und bin seit dieser Zeit an der hiesigen kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- nnd Genußmittel als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter beschäftigt,

□□□

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität München, das unter Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Sommersemester 1908 bis Ende Sommersemester 1910 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. A. Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med, Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. A. Heiduschka, meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Thieme'sche Druckereien G. m. b. H.
Kaiserslautern.